

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



525833

(43) Date de la publication internationale
4 mars 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/019385 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01L 21/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050042

(22) Date de dépôt international : 26 août 2003 (26.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/10566 26 août 2002 (26.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ALCHIMER S.A. [FR/FR]; 2, rue Jean Rostand, F-91400
Orsay (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BUREAU,
Christophe [FR/FR]; 24, rue de la Liberté, F-92150
Suresnes (FR). PERRUCHOT, François [FR/FR]; 15,
rue Ernest Renan, F-92130 Issy les Moulineaux (FR).
KERGUERIS, Christophe [FR/FR]; 20, allée Darius
Milhaud, F-75019 Paris (FR).

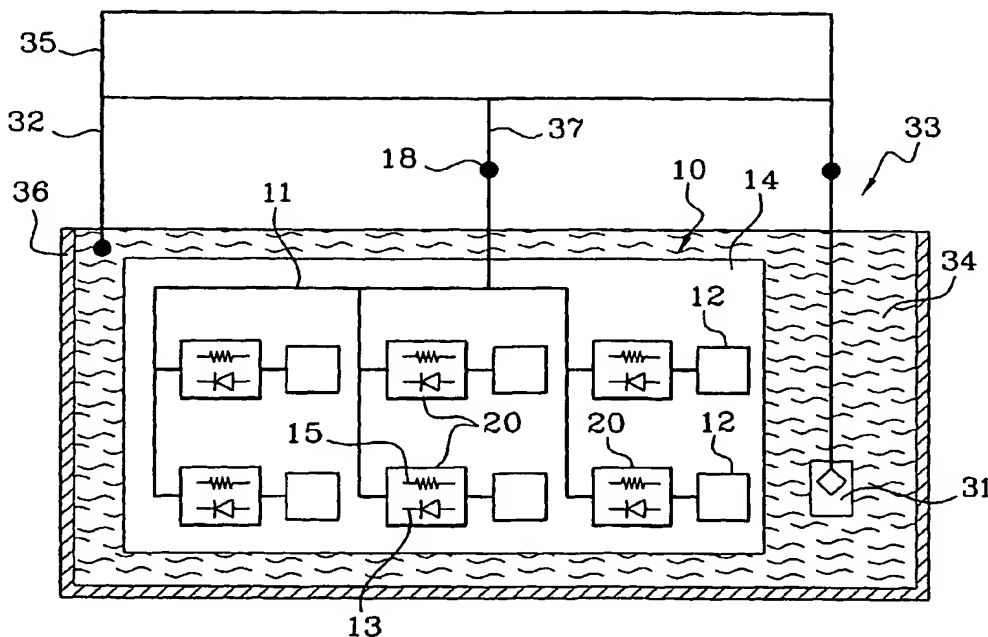
(74) Mandataire : BRYKMAN, Georges; Brevatome, 3, rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COATING SUPPORT AND METHOD FOR THE SELECTIVE COATING OF CONDUCTIVE TRACKS ON ONE
SUCH SUPPORT

(54) Titre : SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN
TEL SUPPORT



(57) Abstract: The invention relates to a coating support comprising numerous conductive tracks (12) which are associated with a shared addressing contact (18) and with means of selecting at least one track from said numerous tracks, which is to be electro-chemically coated. According to the invention, the aforementioned selection means comprise means (20) of shifting a polarisation voltage, which are connected between the shared addressing contact and at least one track to be addressed. The invention can be used to coat conductive tracks.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/019385 A2



SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrége :** La présente invention concerne un support de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices (12) associées à un plot d'adressage commun (18) et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique parmi la pluralité de plages. Conformément à l'invention, les moyens de sélection comportent des moyens (20) de décalage d'une tension de polarisation, connectés entre le plot d'adressage commun et au moins une plage adresser. Application à la garniture de plages conductrices.

**SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE
DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN TEL SUPPORT**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un support comportant des plages conductrices et un procédé de garniture par voie électrochimique de ces plages. On entend par garniture tout dépôt ou fixation d'un
10 matériau à la surface d'une plage d'un support prévu à cet effet.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Un arrière-plan technologique dans le domaine des supports d'analyse touchant divers aspects de
15 l'invention est illustré par les documents (1) à (7) dont les références sont précisées à la fin de la présente description.

Un exemple de support tel qu'envisagé dans l'invention, est donné par le substrat utilisé pour la
20 fabrication collective des supports d'analyse biologique ou chimique, encore appelés « biopuces » dans le domaine de la biologie. Ce substrat comporte une ou plusieurs biopuces identiques qui présentent chacune une pluralité de plages conductrices utilisées
25 comme des plages de test. Après découpe du substrat, ces plages, préalablement fonctionnalisées avec des réactifs ou des « molécules-sondes », sont utilisées pour détecter la présence dans un milieu donné de molécules cibles ou de molécules auxquelles sont
30 sensibles les réactifs. Pour effectuer une analyse

simultanée de différents constituants du milieu, différentes plages doivent être préalablement garnies de réactifs différents ou de molécules-sondes différentes. La garniture a généralement lieu en
5 immergeant le support dans un milieu contenant le matériau de garniture ou un précurseur de celui-ci.

De manière générale, le support considéré est constitué d'une pluralité de plages conductrices. Les plages identiques nécessitant la même garniture
10 constituent une famille de plages.

De façon à obtenir la garniture sélective de certaines plages ou d'une famille de plages, tout en laissant d'autres plages ou les autres familles de plages vierges pour le dépôt ultérieur d'un autre
15 matériau de garniture, différentes techniques sont connues. Une première technique consiste à former sur le support un masque présentant des ouvertures correspondant respectivement aux plages devant être garnies.

20 Cette technique est longue et coûteuse car elle impose la mise en place et le retrait d'un masque pour chaque type de matériau de garniture à déposer.

Une autre technique consiste à déposer le matériau de garniture par voie électrochimique. Dans ce
25 cas, la sélection des plages devant être garnies a lieu en appliquant sélectivement aux plages des tensions de polarisation qui provoquent, ou qui au contraire interdisent, le dépôt du matériau de garniture considéré. Cette technique de dépôt est plus aisée à
30 mettre en œuvre, notamment lorsque le nombre de plages

conductrices à garnir de matériaux différents est élevé.

Il se pose toutefois un problème de l'adressage des plages conductrices. L'adressage peut avoir lieu
5 par l'intermédiaire de plots d'adressage, également conducteurs, qui sont respectivement reliés aux plages conductrices à garnir. Les plots d'adressage sont généralement ménagés en bordure du support de façon à faciliter leur mise en contact avec un dispositif
10 d'adressage externe prévu pour fournir les tensions de polarisation.

L'augmentation de la densité des plages (nombre de plages par unité de surface) à garnir provoque la multiplication des plots d'adressage et entraîne des
15 difficultés de câblage.

Une première solution connue consiste à utiliser un plot unique d'adressage pour chaque famille de plages à garnir reliés par l'intermédiaire d'une connectique interne à l'ensemble des plages de la
20 famille. Cette solution pose un premier problème lorsque les plages d'une même famille sont uniformément répartis sur la surface du support (ce qui est le cas dès que le support regroupe un ensemble de composants identiques). Dans ce cas, il n'est pas possible pour
25 des raisons topologiques de réaliser les différentes connectiques internes sur une seule surface. Il est nécessaire de disposer d'une technologie permettant le croisement des différentes connectiques internes. De plus, là encore l'augmentation de la densité des plages
30 est limité par la multiplication des connectiques internes.

Ces inconvénients peuvent être partiellement résolus en équipant le support de commutateurs capables de relier sélectivement différentes plages conductrices ou différentes familles de plages à garnir à un même
5 plot d'adressage. Le nombre de plots d'adressage peut ainsi être réduit. Les commutateurs se présentent, par exemple, sous la forme d'un système d'adressage à multiplexeur.

Le fait d'équiper les supports d'adressage de
10 commutateurs nécessite une nouvelle commande d'adressage pour régir l'état de commutation de ces derniers. De plus, le recours à des moyens de commutateurs ou de multiplexeur augmente grandement le coût des supports, en particulier parce qu'il diminue
15 la surface disponible pour les plages conductrices.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a pour but de proposer un support garni ou un support nu et un procédé de garniture du support nu ou déjà partiellement garni ne présentant
20 pas les inconvénients et limitations indiquées ci-dessus.

Un but de l'invention est en effet de proposer un procédé pour garnir sélectivement différentes plages d'un support qui ne fasse appel ni à un masque ni à des
25 commutateurs.

Lorsque la garniture par voie électrochimique cesse en même temps qu'un courant électrochimique, on qualifie la garniture de garniture électro-suivie. La croissance de la garniture nécessite le passage d'un
30 courant.

Sont considérées comme des réactions électro-suivies l'électro-déposition, de métaux ou de polymères (poly-électrolytes), l'électro polymérisation de précurseurs de polymères conducteurs (pyrrole, aniline, thiophène, EDOT...), ou encore de phénols, d'éthylène diamine et plus généralement de diamines...etc.

La garniture peut aussi avoir lieu par voie électrochimique lorsqu'elle est simplement amorcée ou initiée par l'application d'un potentiel adapté à la plage considérée.

Dans un milieu de garniture à réaction électro-initiée, la garniture n'est amorcée que lorsque la tension appliquée aux plages conductrices du support dépasse un seuil. Ce seuil est lié au milieu, c'est-à-dire au matériau de garniture que l'on veut former ou déposer, de la nature d'un solvant utilisé pour réaliser la solution électrochimique ou contenant le milieu de garniture et introduit dans la solution électrochimique, et à la nature chimique des plages conductrices du support. Le processus de dépôt est cependant essentiellement chimique. Ainsi la formation de la garniture se poursuit même après avoir éliminé la tension de polarisation, c'est-à-dire lorsque le circuit électrique extérieur au bain électrochimique a été ouvert.

Dans le cas d'une garniture par voie électro-initiée, la croissance du revêtement de garniture sur la plage de garniture démarre pour un potentiel appelé potentiel ou tension seuil de garniture. La garniture se fait de manière optimum pour une tension appelée tension de saturation. La différence entre cette

tension de saturation et la tension seuil de garniture est appelée largeur de potentiel de garniture.

Pour atteindre ces buts, il est prévu selon l'invention, un support de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices formées sur un substrat associées à un plot d'adressage commun sur lequel est appliqué une tension par une source externe et des moyens de sélection d'au moins un premier groupe de plages à garnir par voie électrochimique parmi la pluralité de plages. Les moyens de sélection comportent des moyens de décalage de la tension de polarisation qu'il convient d'appliquer à un plot d'adressage commun pour obtenir un dépôt au niveau d'un premier groupe de plages électriquement couplées au plot d'adressage commun sans en obtenir sur un second groupe de plage plages électriquement couplé au même plot d'adressage commun.

Il est précisé qu'un groupe de plages peut ne comprendre qu'une plage.

Pour obtenir ce résultat on peut selon une première variante de l'invention réaliser les plages conductrices du premier groupe avec un premier matériau conducteur et les autres plages avec un second matériau conducteur. Ce moyen de décalage est applicable lorsque le matériau de garniture nécessite pour le dépôt des tensions de polarisation qui sont différentes lorsque la plage conductrice est réalisée dans des matériaux différents.

Selon une seconde variante de l'invention on prévoit des moyens de décalage de tension connectés entre le plot d'adressage commun et au moins une plage

à adresser. Ces moyens de décalage sont utilisés pour modifier par rapport à la source le potentiel appliqué au niveau de la plage.

A toutes ces fins l'invention est relative à un support de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices formées sur un substrat, associées à un plot d'adressage commun et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique, parmi la pluralité de plages, caractérisé en ce que les moyens de sélection comportent des moyens résidents de décalage d'une tension de polarisation qu'il convient d'appliquer au plot d'adressage commun pour obtenir un dépôt au niveau d'un premier groupe de plages électriquement couplées au plot d'adressage commun sans en obtenir sur un second groupe de plages électriquement couplé au même plot d'adressage commun.

Comme expliqué ci dessus les moyens de décalage de la tension à appliquer au plot d'adressage commun sont dans une forme de réalisation, constitués par le fait que les plages conductrices sont constituées par un premier matériau conducteur, les plages du second groupe étant constituées par un second matériau conducteur différent du premier matériau.

Les premier et second matériaux conducteurs sont par exemple constitués par des matériaux semi conducteur de même nature ayant des dopages différents ou par des conducteurs différents.

Selon l'une des variantes de réalisation comme expliqué plus haut, les moyens à décalage de tension comportent des moyens à seuil comportant au moins une

diode connectée entre le plot d'adressage commun et le chacune des plages du second groupe.

La diode est polarisée par exemple, dans le sens passant du plot d'adressage commun vers au moins
5 une plage conductrice.

Selon un mode de réalisation dans lequel les plages d'un second groupe de plages conductrices sont garnies par une garniture électro-initiée, les moyens de décalage comportent au moins une résistance
10 électrique de valeur (R) suffisante pour interdire la garniture des plages du second groupe sous l'application au plot d'adressage commun d'une tension autorisant la garniture des plages du premier groupe.

Les moyens résidents de décalage d'une tension
15 de polarisation peuvent comprendre au moins une résistance et au moins une diode en série.

La plage garnie peut comprendre un élément choisi de garniture afin de former une plage de test chimique, ou une plage de test biologique, ou une plage
20 d'accrochage d'un matériau fusible, ou une plage de contact électrique, ou une plage de contact mécanique, ou une membrane, ou une masse sismique d'un accéléromètre ou encore une armature de condensateur.

Lorsque le substrat est semi-conducteur d'un
25 premier type de conductivité, il peut comprendre, une pluralité de régions dopées d'un second type de conductivité, chaque région dopée du second type de conductivité étant reliée à au moins une plage conductrice constituant une surface du substrat, les
30 régions dopées du deuxième type de conductivité formant

avec le substrat des moyens de décalage de tension à diodes.

L'invention est également relative à un procédé de réalisation d'un support comportant des plages conductrices garnies, dans lequel on met en contact les
5 plages du support avec au moins un milieu contenant un matériau de garniture, ou un précurseur d'un matériau de garniture, et on applique au moins une tension de polarisation entre un plot d'adressage commun et une
10 électrode de référence, procédé caractérisé en ce que

on réalise des plages conductrices du support avec un premier matériau conducteur et d'autres avec un second matériau conducteur, ou

on réalise sur le support des moyens de
15 décalage de tension disposés entre le plot commun d'adressage et des premières plages, en sorte que une tension appliquée au plot d'adressage commun corresponde à une première valeur de tension sur les premières plages et à une seconde valeur de tension sur
20 les secondes plages

on applique au plot d'adressage commun une tension suffisante pour initier la garniture des premières plages, et insuffisante pour permettre la garniture des secondes plages conductrices.

25 De préférence le matériau de garniture, ou le précurseur du matériau de garniture conduit pour l'une au moins des plages à une garniture électro-initiée.

De préférence on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension sont des moyens à
30 seuil, et on effectue une garniture par voie électro-suivie ou électro-initiée.

Dans un mode de réalisation du procédé on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension comportent au moins une résistance et on effectue une garniture par voie électro-initiée.

5 De préférence lorsque le matériau de garniture est électro-initié et en particulier électro -greffé, on applique la tension de polarisation en effectuant au moins un balayage entre un seuil inférieur et une valeur de tension de polarisation excédant un seuil de
10 garniture.

Lorsque la réaction est électro-initiée, des balayages successifs de la tension de source pour obtenir au niveau de la plage, une tension variable entre un seuil inférieur et un seuil supérieur qui
15 seront définit plus loin, permettent de rendre plus dense la couche de garniture. A chaque balayage une réaction peut être initiée sur des emplacements des plages conductrices restées vierges de garniture lors des balayages précédents. Les emplacements d'une plage
20 où ont lieu des greffages électro-initiés sont encore désignés par "sites". Un nombre suffisant de balayages permet d'atteindre une saturation des sites permettant d'obtenir une garniture homogène même s'il existe une dispersion dans les moyens de décalage utilisés pour
25 les plages devant recevoir la même garniture. On veut dire par là que tous les sites possibles de garniture ont été initiés. La dispersion de tensions induites, au niveau des plages devant être garnies, doit être telle que les écarts de tension au niveau de chaque plage
30 provoqués lors de l'opération de garniture restent

faibles devant la largeur de potentiel de garniture en cours.

Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on forme une garniture de passivation dans au moins une première étape de procédé, par mise en contact des plages conductrices avec un premier milieu et lors d'une étape subséquente de garniture, on met en contact les plages conductrices avec un second milieu, pour garnir des plages laissées vierges lors de la première étape de garniture, ou d'une étape de garniture précédente.

Le fait de former une garniture de passivation rend les plages déjà garnies électriquement isolantes et donc insensibles aux traitements ultérieurs de garniture. Il est ainsi possible d'appliquer des tensions de polarisation même supérieures pour initier la croissance d'une garniture pour des plages avec un seuil de garniture plus élevé. Dans un milieu de garniture différent, une nouvelle garniture peut aussi être provoquée avec une tension éventuellement inférieure à celle requise pour les garnitures précédentes.

On rappelle que la garniture d'une plage conductrice est possible dès que la tension de polarisation appliquée au plot d'adressage commun est supérieure à un seuil de tension déterminé par les moyens de décalage de tension. Ce seuil est éventuellement augmenté d'un seuil supplémentaire propre aux matériaux de garniture à croissance électro-initiée.

Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on met en contact les plages conductrices avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-initiée, comprenant au moins un
5 composé choisi parmi les monomères vinyliques, les monomères cycliques clivables par attaque nucléophile ou électrophile, des sels de diazonium, des sels d'iodonium, des sels de sulfonium et des sels de phosphonium, et un mélange des composés précédents.

10 Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on met en contact les plages du support avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-suivie, comprenant au moins un composé choisi parmi un sel métallique ou un poly-
15 électrolyte, ou un précurseur de polymères conducteurs (pyrrole, aniline, thiophène, EDOT, acétylène, et dérivés) ou une molécule pouvant être électro-polymérisée (phénols, naphhtols,..., éthylène diamine, et plus généralement les diamines et en particulier les
20 alkyl diamines,...etc).

Il a été dit plus haut que les moyens de décalage de la tension de polarisation sont résidents sur le support. On veut dire par là, que ces moyens sont présents sur par exemple une puce finie ou biopuce
25 ou une structure électromécanique micro-usinées sur silicium incorporant le support, même si ces moyens n'ont servi qu'à la fabrication de la puce, ou biopuce ou structure électromécanique micro-usinées sur silicium, et ne servent pas à son utilisation ou son
30 fonctionnement.

Lorsque le procédé électrochimique utilisé est électro-suivi, le seuil de conduction des diodes reliant certaines plages au plot d'adressage commun peut permettre d'empêcher le passage du courant électrochimique nécessaire pour obtenir la garniture sur ces plots.

Lorsque le procédé électrochimique utilisé est électro-initié, le seuil de conduction des diodes reliant certaines plages au plot d'adressage commun permet de diminuer la valeur du potentiel obtenue au niveau de ces plages empêchant la formation de la garniture.

Dans les deux cas, la garniture est bloquée sur les plages reliées à travers une diode si les deux conditions suivantes sont remplies : le potentiel de polarisation appliqué au niveau de la source reste inférieur à la somme du potentiel de seuil de démarrage de la garniture et du potentiel de seuil de conduction des diodes ; le courant de fuite des diodes est nettement inférieur au courant électrochimique typique utilisé pour la garniture. De plus, pour atteindre des conditions optimum de garniture sur les plages reliés directement au plot d'adressage commun, les diodes sont choisies pour que leur seuil de conduction soit au moins de l'ordre de grandeur de la largeur de potentiel de garniture de la réaction considérée.

Il est ainsi possible au moyen de une ou plusieurs diodes placées en série, de créer un seuil de tension entre des plages connectées par exemple directement à un point d'adressage commun et des plages

connectées à ce même point d'adressage commun au travers de diodes.

Pour une plage et un type de garniture données, le courant électrochimique maximum pouvant être obtenu sans déclencher la réaction électro-initiée étant connu, une résistance est considérée comme moyen de décalage de tension si elle provoque pour ce courant une chute de potentiel significative, idéalement supérieure, à la largeur de potentiel de garniture. Ceci permet de distinguer les résistances électriques utilisées comme moyen de décalage de la tension et les résistances d'accès qui correspondent à la résistance de câblage des moyens d'adressage électrique. Ces dernières résistances doivent présenter des valeurs très nettement inférieures à la valeur minimum d'une résistance de décalage.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, en référence aux figures des dessins annexés. Cette description est donnée à titre purement illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1A est une représentation schématique simplifiée d'un support de garniture plongé dans un bain à trois électrodes.

La figure 1B est une représentation schématique simplifiée d'un support de garniture conforme à l'invention et d'un circuit électrochimique de garniture réalisé avec un tel support.

La figure 1C est une coupe transversale schématique d'un exemple de réalisation de l'invention.

La figure 1D est une coupe transversale schématique d'un exemple de réalisation de l'invention.

La figure 2 est un diagramme indiquant, en fonction d'une tension de polarisation appliquée à une
5 plage conductrice d'un support de garniture, le courant électrochimique traversant un circuit électrolytique de garniture.

La figure 3 est une modélisation du circuit électrique décrivant le circuit électrochimique
10 complet.

Les figures 4 et 5 sont des diagrammes indiquant des modifications du diagramme de la figure 2, provoquées en appliquant la tension de polarisation à un plot d'adressage commun d'un support conforme à
15 l'invention.

Les figures 6 à 9 sont des diagrammes indiquant l'évolution d'un courant électrochimique dans un milieu de garniture électro-initié lors d'étapes successives d'un procédé de garniture d'un premier type
20 de support conforme à l'invention.

Les figures 10 à 13 sont des diagrammes indiquant l'évolution d'un courant électrochimique dans un milieu de garniture électro-initié lors d'étapes successives d'un procédé de garniture d'un deuxième
25 type de support conforme à l'invention.

La figure 14A est une représentation schématique d'une coupe transversale d'une réalisation particulière d'un support de garniture conforme à l'invention

30 La figure 14B représente une vue de dessus de ce même support.

La figure 14c est une coupe transversale schématique d'un assemblage de deux supports de garniture conforme à l'invention.

5 **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Dans la description qui suit, des parties identiques, similaires ou équivalentes des différentes figures sont repérées par les mêmes signes de référence
10 pour faciliter le report entre les figures. Par ailleurs, et dans un souci de clarté des figures, tous les éléments ne sont pas représentés selon une échelle uniforme.

En référence à la figure 1A un exemple de
15 montage en lui-même connu utilisé pour réaliser un support 10 est de préférence un montage à trois électrodes. Le montage comprend une cuve 36, contenant un bain 34. Sont plongés dans le bain 34, le support 10 relié à une électrode de travail 37, une électrode de
20 référence 32, et une contre électrode 31. Un potentiostat 35 est relié à l'électrode de travail 37 connectée au support 10, à l'électrode de référence 32 et à la contre-électrode 31. Dans le montage à 3 électrodes utilisé, les potentiels sont mesurés par
25 rapport à l'électrode de référence 32.

Le montage peut aussi n'être qu'à deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) et dans ce cas les potentiels V sont référencés par rapport à la contre électrode 31.

30 Un circuit électrochimique 33 est constitué par le potentiostat 35, les électrodes 31, 37 et 32 ou dans

certain cas les électrodes 31 et 37 seulement, le bain 34, le support 10 et les connexions entre ces éléments comme représenté sur la figure 1A.

On applique un potentiel au support 10 soit par
5 un montage à 3 électrodes, soit par un montage à 2 électrodes de façon à ce que ce potentiel soit égal à une valeur V donnée par rapport à une référence. La référence 35 indique un potentiostat pour la réalisation d'un montage de préférence à 3 électrodes.

10 La figure 1B montre un support de garniture 10 particulier, conforme à l'invention plongé dans une cuve 36 contenant le bain 34.

Le support de garniture 10 comprend une pluralité de plages conductrices 12 ménagées sur un
15 substrat 14. Les plages 12 sont susceptibles de recevoir une garniture par voie électrochimique. Dans l'exemple illustré, les plages conductrices 12 sont identiques les unes aux autres et disposées selon un motif de distribution ordonné. La distribution et la
20 forme des plages conductrices 12 peuvent cependant être très variables. L'ensemble des plages 12 est électriquement relié par une électrode commune 11 à un plot d'adressage commun indiqué symboliquement avec la référence 18 sur la figure 1b. Chacune des plages 12
25 est électriquement en série avec un ou plusieurs composants 20 destinés à décaler la tension de polarisation obtenue sur la plage 12 considérée lorsque le support 10 est connecté dans un circuit électrochimique 33. Les composants 20, dans leur
30 ensemble, font partie de moyens destinés à sélectionner une ou plusieurs plages 12 à garnir. Les composants

comportent une ou plusieurs diodes 13, et/ou une ou plusieurs résistances électriques 15. Plusieurs diodes 13 peuvent être connectées en série entre elles. De même une ou plusieurs diodes 13 peuvent être connectées en série avec une ou plusieurs résistances électriques 15.

La composition du bain électrochimique peut être largement variable en fonction du type de garniture que l'on souhaite former sur les plages conductrices. Comme indiqué dans la première partie de la description, on distinguera les milieux adaptés à une garniture électro-initiée et les milieux adaptés à une garniture électro-suivie.

Dans un milieu de garniture à réaction électro-suivie, la garniture est amorcée dès que le courant qui circule dans le circuit électrochimique est non nul aussi faible soit-il. En revanche la croissance de la garniture est automatiquement interrompue lorsque le circuit électrique est ouvert.

Dans un milieu de garniture à réaction électro-initiée, la garniture n'est pas amorcée lorsque le courant commence à circuler. La garniture n'est amorcée que lorsque la tension appliquée aux plages conductrices du support dépasse un seuil. Contrairement aux réactions électro-suivies, il existe une gamme de potentiels inférieurs au potentiel seuil où le courant circule mais l'on n'a pas de croissance de garniture. Ce seuil est lié au milieu, c'est-à-dire au matériau de garniture que l'on veut former ou déposer, de la nature d'un solvant utilisé pour réaliser la solution électrochimique ou contenant le milieu de garniture et

introduit dans la solution électrochimique, et à la nature chimique des plages conductrices du support. Le processus de dépôt est cependant essentiellement chimique. Ainsi la formation de la garniture peut se
5 poursuivre même après avoir éliminé la tension de polarisation, c'est-à-dire lorsque le circuit électrique extérieur au bain électrochimique a été ouvert.

Les figures 1C et 1D, illustrent un exemple de
10 réalisation de l'invention.

Dans ces exemples de réalisation, le support 10 comporte un substrat semi-conducteur 14 sur lequel des plages 12 conductrices sont ménagées sur une première face 101 du support 10. Une face 102 opposée à la
15 première face 101 du substrat semi-conducteur 14, comporte un plot d'adressage commun 18.

Selon une première forme de réalisation illustrée figure 1C, le plot 18 se présente sous la forme d'une couche conductrice 120. Elle permet de
20 connecter électriquement l'ensemble des plages conductrices 12 par l'intermédiaire d'une même résistance d'accès due à la résistivité du substrat 14, les plages 12 étant toutes équidistantes du plan conducteur 120. L'application d'une tension au plot
25 d'adressage commun 120 permet d'appliquer une tension identique sur toutes les plages conductrices 12, simplement plus faible en raison de la chute ohmique liée au substrat (chute pouvant être compensée par la source appliquant la tension au plot d'adressage
30 commun). Une garniture identique pourra ainsi être obtenue sur l'ensemble des plages conductrices 12.

Selon une seconde forme de réalisation illustrée figure 1D, le substrat 14 est résistif et le plot d'adressage 18 se présente sous la forme d'un plot conducteur 121 en une position non équidistante des
5 plages conductrices 12. Le substrat présente une résistivité de valeur suffisante pour interdire la garniture d'au moins une plage conductrice 12 du support sous l'application au plot d'adressage commun 121 d'une tension autorisant la garniture d'au moins
10 une autre plage 12 du support 10.

La figure 2 est un diagramme, plus précisément un voltammogramme, indiquant en ordonnée l'évolution d'un courant électrochimique dans le circuit 33 indiqué sur les figures 1a et 1b. Le courant est donné en
15 fonction d'un potentiel mesuré entre une plage conductrice 12 et l'électrode de référence 32. Ce potentiel est reporté en abscisse. Ce diagramme ne tient donc pas compte de l'existence des moyens de sélection 20 et donc de la différence éventuelle entre
20 le potentiel appliqué par le potentiostat 35 et le potentiel obtenu sur la plage 12. Les courant I et tension U sont indiqués en échelle arbitraire.

Le diagramme de la figure 2, donné à titre d'illustration, correspond à un procédé de garniture
25 particulier obtenu par réaction électro-initiée : il s'agit de l'électro-greffage, tel qu'il peut être obtenu par électro-réduction ou électro-oxydation de monomères vinyliques ou de monomères cycliques clivables par attaque nucléophile ou électrophile, ou
30 encore par l'électro-réduction ou l'électro-oxydation de précurseurs électro-clivables (en particulier

lorsque leurs produits de réduction ou d'oxydation sont des radicaux), et notamment l'électro-réduction de sels de diazonium, de sulfonium, de phosphonium ou d'iodonium. L'électro-greffage de monomères permet de
5 fixer de façon covalente des polymères sur les plages conductrices ou semi-conductrices. Ces polymères "poussent" sur la surface à partir du premier monomère électro-réduit sur la surface, par croissance chimique. Seule la première étape d'accrochage du premier
10 monomère sur la surface est électrochimique, la croissance étant purement chimique. On a donc bien une réaction électro-initiée. L'électro-greffage de sels de diazonium et analogues conduit - en général - à des couches qui ne croissent pas. C'est donc un cas
15 particulier d'une réaction électro-initiée, réduite à sa plus simple expression.

Dans la suite, les tensions sont indiquées en valeur absolue, et sont implicitement celles de l'électrode de travail, mesurées par rapport à une
20 électrode de référence. Comme indiqué plus haut, elles ne correspondent à la tension effectivement appliquée expérimentalement que dans le cas d'un montage à 3 électrodes (la chute ohmique dans le circuit électrochimique étant supposée compensée par le
25 potentiostat). Dans le cas d'un montage à 2 électrodes, il aura fallu imposer une tension V' différente de V , non mentionnée sur le graphique. Leur polarité, constante pour une garniture donnée, est appelée polarité de la garniture.

30 Lorsque la tension de polarisation est comprise entre une valeur nulle et une valeur de démarrage V_s ,

un courant électrique très faible, voire indétectable, traverse le circuit. En tout état de cause, ce courant est insuffisant pour produire un dépôt détectable a posteriori par des moyens d'analyse des surfaces. On
5 considérera, de ce fait et étant donné les objectifs recherchés, que la copolymérisation considérée ici est une réaction électro-initiée qui n'a lieu qu'à partir d'une tension de polarisation minimale.

A partir de la tension de démarrage, et jusqu'à
10 une tension de seuil de garniture V_g un courant faible circule dans le circuit électrochimique. Ce courant ne traduit cependant pas nécessairement un phénomène de garniture. Il correspond à des réactions parasites concurrentes qui promeuvent essentiellement une chimie
15 couplée se déroulant en solution, et ne délivrant donc pas de dépôt organique significatif.

En effet, le courant électrochimique traversant le circuit n'est pas exactement corrélé à la croissance d'un matériau de garniture sur les plages conductrices.
20 Le courant électrochimique traduit au moins deux phénomènes distincts et concurrents. Un premier phénomène est le phénomène recherché et correspondant à la formation de la garniture sur les plages conductrices. Un autre phénomène correspond à la
25 formation parasite de polymères dans le bain électrochimique, indépendamment du support de garniture. Les polymères ainsi formés se fixent éventuellement sur les plages conductrices par sorption physique mais leur fixation n'est pas stable, ils sont
30 éliminés par rinçage.

La garniture proprement dite s'établit à partir de la tension de seuil V_g . On désigne par V_{sat} un potentiel appelé "potentiel de saturation", qui est en général supérieur au potentiel de pic V_p . Ce potentiel est un potentiel à partir duquel l'épaisseur de matériau greffé ne change pas avec le temps d'application de la tension à la plage conductrice. Ladite épaisseur est la limite asymptotique de l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir dans un bain électrolytique donné. Ce potentiel correspond aussi à une valeur minimale permettant, à partir de balayages voltammétriques de potentiel effectués entre une valeur inférieure ou égale à V_g et une valeur d'arrêt supérieure ou égale à cette valeur minimale V_{sat} , d'obtenir des courbes -une courbe par valeur d'arrêt- donnant l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles, par exemple en conditions voltammétriques ou en multicréneaux, les différentes courbes obtenues présentant toutes cette même asymptote, indépendante de la valeur exacte du potentiel d'arrêt utilisé. C'est aussi le potentiel minimal avec lequel, moyennant un nombre de cycles voltammétriques suffisant entre une valeur inférieure ou égale à V_g et supérieure ou égale à V_{sat} , on parvient à saturer les sites métalliques des plages conductrices en chaînes polymères électro-greffées. Dans l'intervalle de tension compris entre V_g et V_{sat} , le phénomène de garniture est prédominant. Cet intervalle est appelé la largeur de potentiel de garniture.

En augmentant encore la tension de polarisation, au-delà de V_{sat} , le phénomène de

garniture des plages conductrices devient minoritaire par rapport à d'autres phénomènes concurrents tels que la formation de matériaux en solution dans le bain électrochimique, mais le dépôt de polymères électro-
5 greffés à la surface se stabilise.

Ainsi, la polarisation des plages à garnir est idéalement maintenue au moins égal au potentiel de saturation V_{sat} .

Les réactions électro-suivies, quant à elles,
10 ont en commun de provoquer la formation d'un dépôt (non greffé dans le cas des dépôts organiques), dont la quantité de matière - donc en général l'épaisseur - est proportionnelle à la charge (intégrale temporelle du courant électrique) passée dans le circuit pendant le
15 protocole. Le garniture démarre en même temps que le courant et s'arrête avec le courant.

La figure 3 modélise le circuit d'adressage vu par une plage conductrice. Pendant la phase de garniture, le potentiel V existant entre une plage
20 conductrice 12 à garnir et l'électrode de référence 32 dépend du courant circulant dans les différentes impédances constituant le circuit d'adressage.

Pour comprendre l'importance des différents paramètres et leurs conséquences possibles sur la
25 garniture, il est nécessaire d'analyser les effets des différentes impédances présentes dans ce circuit.

Le modèle utilisé comporte en premier lieu une résistance R_{322} prenant en compte la chute de potentiel due à l'électrode commune 11. Par rapport à
30 la figure 1b, il s'agit, pour une plage donnée, de la résistance due à la longueur de la ligne 11 joignant

cette plage 12 au point de raccordement commun 18. Cette résistance est variable suivant les différentes longueurs de ligne. Le courant I_c traversant la résistance 322 placée entre la source 35 et une plage conductrice 12 est la somme des courants électrochimiques. Il induit une chute de potentiel :

$$\delta V = R \cdot I_c$$

Ce courant présente un maximum I_m au niveau du potentiel de pic V_p pour le domaine utilisé. Si l'on suppose que l'opérateur impose un potentiel $V = V_{sat} + \delta V_{sat}$, alors tant que la ddp δV_{sat} est grande devant la chute de potentiel maximum due à la résistance R , soit $\delta V_{max} = R \cdot I_m$, le voltammogramme, donc la zone de potentiel de greffage, est peu modifié par la présence de la résistance. En d'autres termes, tant que $\delta V_{max} \leq \delta V_{sat}$, le potentiel est partout supérieur à V_{sat} , et le film déposé par réaction électro-initiée est partout de la même épaisseur, quelle que soit la cartographie de chute ohmique locale sur l'électrode de travail. Cette condition est remplie quand la valeur de la résistance en série R est faible devant l'impédance différentielle R_g de traitement du plot définie par

$$R_g = (V_p - V_g) / I_m$$

De manière générale, la résistance R est une résistance équivalente déterminée à partir de la chute de potentiel le long de l'électrode commune 11 entre la plage conductrice à garnir et la source 35, calculée pour la valeur maximum de courant la traversant divisée par le courant nécessaire pour traiter la plage. Pour le calcul de cette résistance R , on doit en particulier tenir compte de l'effet des courants nécessaires pour

le traitement simultané des autres plages. Cette résistance R est appelée résistance d'accès ou résistance d'électrode de la plage.

D'autre part, le courant électrochimique maximum I_m correspond à une densité de courant par unité de surface à greffer. Il est donc proportionnel à la surface de la plage. Cette densité de courant permet de définir par analogie une résistance surfacique différentielle de traitement caractéristique du procédé électrochimique utilisé.

Un premier ordre de grandeur de la résistance à ne pas dépasser pour la résistance d'accès R peut être donné par l'approche suivante. La valeur typique mesurée pour le greffage, de la densité de courant est de l'ordre de 1 mA/cm^2 . Pour des plages de $100 \text{ }\mu\text{m}$ de coté ceci correspond à un courant de 100 nA . La largeur typique de la zone de greffage ΔV est de l'ordre de 300 mV . Ceci donne une impédance différentielle de greffage R_g de l'ordre de $3 \text{ M}\Omega$. Pour des plages conductrices qui seraient individuellement alimentées par une électrode de résistance R , tant que cette résistance R est faible devant cette valeur, la chute ohmique due à l'électrode commune 11 n'a pas d'effet sur la garniture. La généralisation s'effectue en remplaçant la résistance R par la résistance d'électrode de la plage citée plus haut.

La figure 4 est un autre voltammogramme établi en fonction d'une tension V_r mesurée non plus sur les plages conductrices 12 mais sur le plot 18 d'adressage commun. Il tient ainsi compte de l'influence des moyens de sélection 20.

Le voltammogramme de la figure 4 est établi dans les mêmes conditions que celui de la figure 2, dans le cas particulier où les moyens de sélection sont des moyens à seuil, et en l'occurrence une diode. Pour
5 faciliter la comparaison entre les courbes des figures 2 et 4, la courbe de la figure 2 est rappelée en trait discontinu sur le diagramme de la figure 4.

Pour modéliser l'effet de la diode 13 intercalée entre l'électrode commune 11 et la plage
10 conductrice 12, il est nécessaire de revenir sur le modèle électrique proposé figure 3 en examinant les effets transitoires correspondant à l'établissement du potentiel. Dans un modèle très simple, la modélisation du voltammogramme de la figure 4 peut être obtenue à
15 partir d'un circuit électrique comportant une diode fictive 316, de seuil V_s associée à une résistance en série R_g 326, permettant de rendre compte de la pente du voltammogramme. La diode 13 utilisée comme moyen de décalage peut être modélisée par une diode parfaite 306
20 associée à une résistance 312 R_d en parallèle permettant de rendre compte des courants de fuite. Le modèle suppose que le courant électrochimique avant le seuil V_s est inférieur au courant de fuite de la diode 306 intercalée.

25 A partir d'une situation initiale où tous les potentiels sont nuls, la croissance du potentiel V_r appliqué au niveau de la source 35 se traduit par l'apparition d'un faible courant de fuite à travers la résistance R_g permettant de charger électriquement la
30 plage conductrice 12 : le potentiel V au niveau de la plage conductrice 12 est égal au potentiel V_r . Tant que

ces potentiels restent inférieurs au seuil V_s , il n'y a pas de réaction électrochimique. Lorsque les potentiels V et V_r atteignent la valeur V_s , il y a apparition d'un premier courant électrochimique provenant essentiellement de la chimie en solution. Ce courant crée un décalage entre V_r et V provenant de la résistance R_d . Le potentiel V au niveau de la plage conductrice est donc inférieur au potentiel V_r appliqué par la source. Cette différence a pour valeur asymptotique V_d qui correspond au seuil de conduction de la diode. Pour des résistances de fuite élevée, l'asymptote est atteinte avant que le courant ne soit suffisant pour déclencher la garniture.

On observe donc bien que la nouvelle courbe est décalée, et plus précisément translatée d'une valeur δV égale à V_d vers des valeurs de tension plus élevées. Le décalage δV correspond au seuil de conduction d'une ou de plusieurs diodes en série qui forment les moyens de décalage.

Dans un bain électrochimique contenant une ou plusieurs espèces de matériaux de garniture, avec ou sans seuil de garniture, il est donc possible d'autoriser sélectivement la garniture de certaines plages dépourvues de moyens de décalage ou pourvues de moyens de décalage de faible amplitude, tout en interdisant la garniture d'autres plages associées à des moyens de décalage de plus forte amplitude. L'amplitude du décalage est liée au seuil de conduction des diodes. L'application d'une tension identique V_r par la source se traduira par des tensions V locales différentes déclenchant ou ne déclenchant pas la

garniture selon le choix de la valeur maximum de polarisation. Par exemple, si un premier groupe de plages n'est pas associé à des moyens de décalage et qu'un second groupe de plage est associé à des diodes
5 de seuil V_d supérieur à δV , une tension appliquée de valeur maximum V_{sat} permettra la garniture du premier groupe de plages mais ne sera pas suffisant pour la garniture du second groupe de plages.

Les plages de garniture non encore garnies
10 peuvent l'être ultérieurement dans un bain identique ou différent sous l'application au plot d'adressage commun d'une tension de polarisation dépassant le décalage de tension et permettant le cas échéant de vaincre le seuil de garniture des espèces de garniture présentes.
15 Ils convient ici de ne pas confondre les seuils de garnitures V_g des espèces adaptées à une garniture par voie électro-initiée et les seuils de conduction δV ou V_d des diodes formant les moyens de décalage.

Si le bain électrochimique suivant est
20 différent, les seuils de garniture V_g peuvent être plus faibles que ceux du premier bain. Une garniture des plages conductrices non encore garnies peut avoir lieu sous l'application d'une tension de polarisation éventuellement plus faible que celle précédemment
25 appliquée. Les plages déjà garnies ne sont plus affectées par la nouvelle polarisation lorsque le revêtement de garniture sature la surface disponible, ou lorsque ce revêtement est électriquement isolant.

Si le support de garniture est maintenu dans le
30 même bain contenant également des espèces de garniture avec un seuil supérieur, les plages non encore garnies,

ou au moins certaines d'entre elles peuvent être garnies en appliquant au plot d'adressage commun une tension suffisante. Cette tension est alors notamment suffisante pour vaincre le décalage de tension δV et
5 atteindre ou dépasser la tension de seuil de garniture V_g de l'espèce que l'on souhaite déposer.

L'association de différentes plages de garniture à différents moyens de sélection à seuil, avec des seuils différents, permet donc bien de
10 distinguer différentes familles de plages conductrices pouvant être garnies sélectivement.

La figure 5 indique un autre voltammogramme établi également en fonction d'une tension V_r mesurée entre l'électrode de référence 32 et le plot 18
15 d'adressage commun. Le voltammogramme de la figure 5 tient donc compte aussi de l'influence des moyens de sélection 20.

Le voltammogramme de la figure 5 est comparable à celui de la figure 4. Il est établi pour une plage
20 conductrice dans les mêmes conditions que celui de la figure 2, à l'exception du fait que les moyens de sélection sont des moyens sans seuil. Il s'agit en l'occurrence d'une résistance 15. Pour faciliter la comparaison entre les courbes des figures 2 et 5, la
25 courbe de la figure 2 est rappelée en trait discontinu sur le diagramme de la figure 5.

L'effet de la résistance intercalée a déjà été étudié indirectement lors de la description de l'effet de l'électrode commune 11.

30 On observe que la nouvelle courbe est également décalée. Il ne s'agit cependant pas d'un décalage en

translation, comme pour la figure 4, mais d'un décalage proportionnel au courant électrolytique I . Il en résulte une déformation de la courbe en fonction de la tension de polarisation. De façon plus précise le

5 décalage δV entre la courbe représentée figure 2, et la courbe résultant de l'introduction d'un moyen de décalage sous forme d'une résistance 15, comme représenté en trait plein figure 5, est tel que $\delta V = R \times I$ où R est la valeur de résistance des moyens de

10 décalage. Pour un courant faible ou nul, le décalage est inexistant. Les tensions de seuil V_s des deux courbes de la figure 5 sont ainsi confondues.

Le décalage δV introduit par les moyens à résistance permet une sélection au même titre que le

15 décalage introduit par la diode.

Toutefois, il convient de rappeler que pour des matériaux déposés par réaction électro-suivie, telle qu'une électrolyse par exemple, la garniture démarre dès qu'un courant non nul circule. Pour ces matériaux

20 particuliers les moyens de décalage de l'invention ne peuvent pas être des moyens purement résistifs. En effet, le décalage δV par une résistance suppose le passage d'un courant significatif, or le passage d'un courant, même faible, suffit à provoquer une garniture

25 électro-suivie parasite sur des plages conductrices non sélectionnées. En revanche, les moyens de décalage peuvent être à seuil c'est-à-dire comporter un composant tel qu'une diode. La sélection des plages à garnir se fait alors par le fait que la tension

30 appliquée au plot d'adressage commun dépasse ou non le seuil de conduction de la diode.

Il est à noter de toute façon qu'il est plus difficile d'envisager une résolution spatiale élevée avec des techniques d'électrochimie conduisant à des revêtements organiques dont l'épaisseur est une
5 fonction fortement croissante avec le temps de traitement et la valeur locale du potentiel, ce qui est notamment le cas pour les réactions électro-suivies. La moindre inhomogénéité de potentiel, provoquée par les différentes chutes ohmiques par exemple, conduit à des
10 épaisseurs très différentes conduisant à des effets de bord importants. Par effets de bord on veut dire que la garniture n'est pas limitée à la surface de plage conductrice à laquelle elle est appliquée, mais déborde de cette plage dans des proportions qui sont mal
15 contrôlées.

Le greffage électrochimique à partir de réactions électro-initiées utilisant des monomères tels que listés plus haut permet par contre de réaliser un greffage localisé car il est par nature moins sensible
20 aux inhomogénéités de potentiel. Ce greffage localisé permet de traiter des supports avec une grande densité de plages, sans utilisation de masques.

Dans le cas de l'électrogreffage l'épaisseur du revêtement réalisé à partir d'une réaction électro-
25 initiée dépend de la longueur de la chaîne formant la molécule du polymère greffé et de la densité de greffage. Le procédé conduit à une saturation locale rapide de l'épaisseur du revêtement permettant de limiter les effets de bord.

30 Seule la densité est une fonction dépendant de la cinétique électrochimique de la réaction de

greffage. Un premier niveau d'homogénéité du revêtement est obtenu dès que le potentiel à la surface de chaque plage se trouve dans une fenêtre de potentiel garantissant une cinétique de greffage minimum. Cette
5 condition moins contraignante facilite la mise en œuvre pratique d'un adressage utilisant des moyens à impédance qui par nature peuvent augmenter les inhomogénéités du potentiel.

Lorsque l'homogénéité en épaisseur est un
10 paramètre critique pour la qualité du revêtement obtenu, les variations de potentiel provoquées par la résistance interne de l'électrode commune 11 ou par la dispersion sur les propriétés des diodes peuvent même être compensées en utilisant le procédé dans un mode de
15 saturation : en répétant le balayage de la tension au delà du potentiel de saturation jusqu'à obtenir une saturation du nombre de sites greffés, l'épaisseur du revêtement est une valeur intrinsèque qui ne dépend plus de la valeur exacte du potentiel local mais juste
20 de sa présence dans une fenêtre de potentiel.

Les figures 6 à 9 sont des voltammogrammes illustrant des étapes successives de garniture d'un support. A titre de simplification, on considère que ce support ne comporte que deux familles de plages
25 conductrices notées A et B, associées à des moyens de sélection sous la forme de moyens de décalage à seuil. Plus précisément, on considère qu'une première famille A de plages conductrices est reliée au plot 18 d'adressage commun sans moyens de décalage ou avec des
30 moyens introduisant un décalage faible, tandis que la

deuxième famille B y est reliée par des moyens introduisant un décalage plus important.

Les diagrammes des figures 6 à 9 correspondent au greffage électro-initié d'un matériau de garniture.

5 La figure 6 montre les courbes de voltammogramme pour une tension appliquée V_r qui correspondraient respectivement aux deux familles de plages conductrices A et B. Les courbes sont décalées en raison des moyens de décalage. Il s'agit ici de
10 moyens à seuil. Les moyens de décalage sont choisis de sorte que le seuil de garniture V_{gB} de la deuxième famille de plages conductrices soit supérieur au potentiel de saturation V_{satA} de la première famille de plages conductrices. Les références V_{sA} , V_{sB} , V_{gA} et
15 V_{gB} , V_{satA} et V_{satB} indiquent respectivement les seuils de démarrage, les seuils de garniture et les potentiels de saturation des deux courbes correspondant aux familles A et B mesurés entre l'électrode de référence et la source, donc tenant compte de la présence de
20 moyens de décalage différents sur les familles.

 Dans l'exemple illustré, l'application d'un potentiel électrochimique U_1 n'est pas du type "tout ou rien" mais a lieu par balayages successifs entre une valeur initiale inférieure au potentiel de seuil de garniture V_{gA} et une valeur V_{satA} , supérieure à V_{gA}
25 correspondant à la première famille de plages conductrices. Dès que la tension appliquée dépasse le premier seuil de garniture V_{gA} , un greffage du matériau de garniture est initié sur les plages de la famille A.
30 En revanche, comme la tension appliquée reste inférieure à V_{gB} , aucune garniture ne se forme sur les

plages de la deuxième famille B. On rappelle que la tension V_{satA} est inférieure à la tension V_{gB} .

Après un retour vers zéro ou en dessous du potentiel de seuil V_{sA} de la tension appliquée, le processus de garniture se poursuit sur des sites des
5 plages conductrices où un greffage a été initié. Ce phénomène n'apparaît pas sur les figures dans la mesure où il n'est pas lié à un courant électrochimique dans le circuit extérieur au bain de garniture. Pour
10 multiplier le nombre de sites de greffage, on peut pratiquer d'autres balayages de la tension de polarisation U_1 en se limitant toujours à des valeurs inférieures au seuil de garniture des plages conductrices de la deuxième famille B.

15 Les figures 7 et 8 montrent les voltammogrammes correspondant aux balayages successifs de la tension de polarisation. On observe que le courant électrochimique du voltammogramme relatif à la première famille A de plages conductrices diminue pour une même tension de
20 polarisation. Ceci résulte de la saturation des plages conductrices sur lesquelles un nombre toujours plus faible de sites sont libres et peuvent faire l'objet d'une électro-initiation de greffage.

En d'autres termes, après un certain nombre de
25 balayages, les plages conductrices de la première famille A sont entièrement garnies et ne peuvent plus accueillir de nouvelles molécules de garniture. Dans un cas particulier où le matériau de garniture présente des propriétés d'isolation électrique, les plages
30 conductrices de la première famille A sont rendues passives.

A ce moment, lorsqu'on veut également garnir les plages conductrices de la deuxième famille, on peut, comme le montre la figure 9, effectuer des balayages à une tension de polarisation U_2 plus élevée.

5 Selon une autre possibilité, dans laquelle on met en contact le support de garniture avec un autre bain électrochimique, avec des espèces de garnitures présentant un seuil éventuellement différent, des balayages avec des tensions différentes peuvent aussi
10 être effectués. Il suffit que la tension de polarisation dépasse le seuil imposé par les moyens de décalage et atteigne le seuil de garniture d'une espèce de garniture susceptible d'être formée. Les plages préalablement garnies restent insensibles au nouveau
15 traitement, notamment lorsque leur garniture préalable est isolante : par « garniture isolante », on entend ici une garniture qui empêche la reprise d'une nouvelle réaction électro-initiée. Si cette nouvelle réaction est par exemple une réaction d'électro-greffage, (i) le
20 non gonflement de la première garniture par un solvant de la nouvelle réaction ; (ii) l'insolubilité du monomère de la nouvelle réaction dans la première garniture ; (iii) l'occupation maximale (taux de greffage maximal) des sites de la plage conductrice du
25 fait de la première garniture ; sont - indépendamment - des causes pouvant conduire à une isolation (au sens électrochimique) de la plage déjà garnie.

Les figures 10 à 13 sont des diagrammes identiques à ceux des figures 6 à 9, à l'exception du
30 fait qu'ils sont établis pour un support de garniture dans lequel les moyens de sélection ne sont pas du type

à seuil. Les moyens de sélection comportent des moyens de décalage sous la forme de résistances électriques.

Du fait que les moyens de décalage ne comportent que des résistances, le décalage entre les courbes relatives aux familles A et B de plages conductrices augmente avec le courant électrochimique et donc avec la tension de polarisation appliquée. Comme dans l'exemple évoqué précédemment, la tension U_1 est appliquée par balayages successifs entre une valeur initiale inférieure au potentiel de seuil de garniture V_{gA} et une valeur V_{satA} , supérieure à V_{gA} , suffisamment faible pour ne pas atteindre la tension de seuil de garniture V_{gB} des plages conductrices de la deuxième famille.

Il convient de rappeler que les moyens de sélection à résistance permettent d'obtenir une garniture sélective en dépit d'un courant électrochimique faible. Ceci est dû au fait que les réactions de garniture, en l'occurrence les greffages, sont ici des réactions électro-initiées présentant des seuils propres. Ces seuils sont propres aux matériaux de garniture et donc indépendants des moyens de sélection. Lorsque les matériaux de garniture ne présentent pas de seuil de réaction propre, on utilise des moyens de sélection à seuil, comme indiqué précédemment.

Lors d'une dernière étape correspondant à la figure 13, on effectue de nouveaux balayages en tension de polarisation englobant l'intervalle entre le seuil de garniture V_{gB} et le potentiel de saturation V_{satB} des plages conductrices de la seconde famille B, mises

en contact avec un bain électrochimique contenant une ou plusieurs autres espèces de garniture. Dans l'exemple illustré, les balayages en tension de polarisation sont effectués avec une tension U_2 plus élevée que U_1 . Si le seuil de réaction électro-initiée du matériau de garniture est plus faible, les balayages peuvent aussi être effectués avec une tension plus faible que précédemment. Dans la mesure où les moyens de décalage ne comportent pas de diode, il n'est pas nécessaire de dépasser un seuil de conduction.

Les figures 14A et 14B, illustrent un exemple particulier de mise en œuvre de l'invention pour des dispositifs électromécaniques nécessitant une garniture sélective lors d'une phase dites de pré-conditionnement. Le support 10 est réalisé à partir d'une plaquette de silicium sur laquelle sont micro-usinées des microstructures électro-mécaniques destinées à être utilisées dans des capteurs de pression. Les figures 14A et 14B représentent une seule de ces microstructures. La partie 14B représente une coupe transversale, la partie 14A représente une vue de dessus. La figure 14C représente un assemblage en coupe transversale de la microstructure et d'un substrat d'interconnexion.

Le support 10 utilisé comporte un substrat SOI (Silicon On Insulator) 412, recouvert d'une couche de silice 410 et d'une couche de silicium monocristallin 414. La gravure locale, par exemple par gravure chimique de la couche de silice 410 permet de réaliser une cellule sous vide 420. L'étanchéité de la cellule 420 après gravure est assurée au moyen d'un bouchon 421

venant fermer la cellule sous vide 420. La partie supérieure de la cellule sous vide 420, constituée par une partie centrale 414' de la couche 414 de silicium monocristallin fait office de membrane 414' se

5 déformant sous l'effet de la pression. Cette déformation se traduit par une modification d'une capacité mesurée entre les deux plans de silicium 412 et 414 grâce à des contacts électriques 416 et 418 réalisés par dépôt local d'or, sur le substrat 412 et

10 la couche 414 respectivement. Dans l'exemple de réalisation ici présenté, le contact 416 recouvre également une partie 414" de la couche 414, isolée électriquement du reste de la couche 414 par une gravure 423 de cette couche. La couche 414 est de type

15 p. Une diode est réalisée à la surface de la couche 414 par une implantation locale 422 de type n réalisée sur tout le pourtour de la partie centrale 414' de la couche 414. On note que du fait de la réalisation de cette jonction entre la membrane 414' et la partie

20 dopée n 422 un potentiel de la membrane 414' est décalé par rapport au potentiel de dépôts 427 et d'une électrode commune 424, dont il sera parlé plus loin, d'une valeur correspondant au seuil de la diode formée par ladite jonction. Il sera vu que du fait de cette

25 jonction périphérique 422, les parties électriquement connectées à l'électrode commune 424 par l'intermédiaire de cette jonction peuvent être préservée d'une garniture alors que la partie au dessus de la jonction 422 est en cours d'être garnie.

30 Naturellement le même résultat pourrait être atteint avec une jonction 422 n'entourant pas totalement la

partie centrale 414'. Il conviendrait dans un tel cas de prévoir une partie isolante, la partie isolante et la partie dopée n 422 entourant ensemble la partie centrale 414'. Selon ce mode de réalisation une plage
5 414' semi conductrice d'un premier type est en contact électrique uniquement avec un matériau semi conducteur 422 d'un second type lui-même couplé électriquement avec un plot d'adressage 424 commun au travers d'une seconde plage conductrice 427.

10 Une première électrode commune 424 est réalisée par évaporation d'une piste d'or 424 reliant les différentes implantations 422 réalisées sur la plaquette de microstructures. Les différentes implantations 422 sont elles même revêtues d'un dépôt
15 d'or 427. De ce fait une liaison électrique en or existe entre chacun des dépôts 427 et l'électrode commune 424.

Une seconde électrode commune 426, également formée par évaporation d'une piste d'or permet de
20 relier électriquement ensemble les contacts 416 à un second plot commun de polarisation.

Les première et seconde électrodes 424, 426 sont dites commune car elles relient toutes les implantations 422, et tous les contacts 416 des
25 supports 10 d'une même plaquette respectivement.

Comme représenté figure 14C la microstructure formée par le support 10 qui vient d'être décrit est assemblée mécaniquement et électriquement avec un substrat 430 dit d'interconnexion représenté en coupe
30 transversale en position assemblée avec le support 10 formant une microstructure pour un capteur. Ce substrat

d'interconnexion 430 peut servir à placer le support 10 dans un boîtier ou à accueillir d'autres composants non représentés permettant de former ensemble le capteur. Dans l'exemple représenté une fenêtre 425 est réalisée sur le substrat d'interconnexion 430 en regard de la membrane 414' pour permettre un contact mécanique direct de la membrane 414' avec un milieu dont on veut mesurer la pression.

Les liaisons mécaniques et électriques entre un support 10 et un substrat d'interconnexion 430 sont réalisées de la façon suivante. Un matériau thermofusible conducteur 432, 434 déposé sur le support 10 au dessus des contacts en or 418, 416 assure une liaison mécanique et électrique avec des parties conductrices du substrat d'interconnexion 430.

Une liaison mécanique est obtenue par une garniture 429 en matériau thermofusible isolant déposé au dessus de la partie 427 revêtue d'or entourant la membrane 414'.

La membrane 414' est elle même revêtue d'une garniture biocompatible 428. Pour un grand nombre d'applications, en particulier dans le domaine biomédical, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface de la membrane 414' pour lui donner par exemple des propriétés de biocompatibilité ou pour limiter l'adhérence cellulaire susceptible de polluer le capteur. Cette fonctionnalisation est réalisée à partir d'un dépôt 428 d'épaisseur contrôlée permettant de ne pas changer de manière notable l'élasticité de la membrane 414'. Avec des bains contenant par exemple des monomères vinyliques ou des molécules cycliques

clivables, on peut réaliser notamment des revêtements dont les propriétés peuvent être ajustées. Ainsi, l'électro-greffage de l'hydroxy-éthyl méthacrylate (HEMA), du méthyl méthacrylate (MMA), du butyl méthacrylate (BMA), de poly éthylène glycol diméthacrylate (PEG-di-MA), de la N-vinyl pyrrolidone (NVP), et plus généralement de monomères vinyliques activés fonctionnalisés par des substituants (moléculaires ou macromoléculaires) de nature biocompatible, permettent d'obtenir des films polymères présentant de bonnes propriétés de biocompatibilité, notamment au sens de la norme ISO 10993. Les films obtenus par électro-greffage sont en général isolants à taux de greffage élevé, mais il n'est pas rare d'observer que l'isolation électrique, notamment en solution, est d'autant plus favorisée que le polymère électro-greffé est plus hydrophobe.

Une méthode particulièrement adaptée pour réaliser l'assemblage entre le support 10 et le substrat d'interconnexion 430 consiste à monter le support 10 après découpe, tourné face avant vers le substrat d'interconnexion 430 (méthode dit de "flip-chip") en utilisant les dépôts de matériau fusible pour les interconnexions électriques et mécaniques ("flip-chip polymère"). Il a été vu plus haut qu'il est utilisé pour ces liaisons électriques et mécaniques d'une part un matériau thermofusible isolant 429 assurant une liaison mécanique étanche et d'autre part un matériau thermofusible conducteur 432 assurant une liaison mécanique et électrique.

L'utilisation de garnitures 428, 429, 434, 432 différentes sur certaines plages conductrices de la face avant de la structure 10 permet ainsi d'apporter différentes fonctions supplémentaires. Ces garnitures
5 sont réalisées lors d'une étape de pré-conditionnement réalisée de manière collective simultanément sur toutes les microstructures, donc avant découpe du substrat de silicium.

La microstructure 10 demande trois
10 fonctionnalisations différentes devant être apportées par des garnitures différentes sur des surfaces conductrices électriquement reliées. Il s'agit d'une première garniture 429 en polymère thermofusible isolant réalisée au dessus de la partie périphérique
15 427 de la membrane 414', d'une seconde garniture 434 en polymère thermofusible conducteur réalisée au dessus des contacts 418, d'une troisième garniture biocompatible 428 réalisée au dessus de la membrane 414'. On note qu'une garniture 432 conductrice mais non
20 nécessairement thermofusible est également réalisée au dessus des contacts 416 et des pistes 426. Ces garnitures sont réalisées par électro déposition comme expliqué ci-après.

Il est facile d'utiliser la sélectivité
25 provenant du matériau comme indiqué plus haut pour disposer d'un premier moyen de sélectivité. Dans l'exemple ici présenté, il a été utilisé un dépôt d'or sur des parties que l'on veut pouvoir différencier des surfaces en silicium. Le potentiel de greffage pour ces
30 deux matériaux utilisés en microélectronique est en effet suffisamment différent pour fournir une première

sélectivité. La sélectivité supplémentaire nécessaire est apportée par une mise en œuvre de l'adressage telle que proposée dans la présente invention réalisée comme expliqué plus haut grâce à la jonction 422 entourant la
5 partie centrale 414'.

La première garniture 429 est réalisée sur l'ensemble des joints d'étanchéité en polarisant la première électrode commune 424 au potentiel V0 correspondant au potentiel nécessaire pour la garniture
10 429 sur l'or.

La seconde garniture 434 est réalisée sur l'ensemble des contacts 418 en portant la première électrode commune 424 à un potentiel V1 correspondant au potentiel nécessaire à la garniture 434 sur l'or
15 augmenté du seuil de la diode créée par l'implantation 422. La membrane 414' n'est pas garnie à ce stade car le potentiel de greffage sur le silicium est plus élevé que celui sur l'or. On utilise donc à nouveau la sélectivité due à la différence de nature entre
20 matériaux conducteurs électriquement connectés entre eux.

La troisième garniture 428 est réalisée sur l'ensemble des membranes 414' en portant la première électrode commune 424 à un potentiel V2 correspondant
25 au potentiel nécessaire à la garniture 428 sur le silicium augmenté du seuil de la diode 422 citée ci-dessus.

Pendant ces trois opérations, la seconde électrode 426 est maintenue à un potentiel nul. La
30 garniture 432 des contacts 416 se fait séparément à partir d'une garniture 432. Elle peut également être

effectuée simultanément au dépôt de la seconde garniture 434 en utilisant une source supplémentaire permettant de porter la seconde électrode commune 426 au potentiel V3 correspondant au potentiel nécessaire à la garniture 432 sur l'or.

La garniture 429 correspond par exemple à une couche de Poly Butyl MéthAcrylate (PBMA).

La garniture 434 correspond par exemple à une couche de PBMA dopé avec des sels d'argent, d'environ 0,5 μm d'épaisseur.

La garniture 428 correspond par exemple à une couche de poly-(PEG-diméthacrylate) d'environ 0,5 μm d'épaisseur. Ces couches sont formées dans des bains de butyl méthacrylate et de PEG diméthacrylate, respectivement, dans la diméthyl formamide (DMF) en présence de perchlorate de tétraéthyl ammonium comme électrolyte support.

DOCUMENTS CITES

- (1)
WO-00/57467
- 5 (2)
US-6,137,183
- (3)
EP-0 924 756
- (4)
10 US-6,140,144
- (5)
EP-0 038 244
- (6)
EP-0 500 415
- 15 (7)
EP-0 499 528

REVENDICATIONS

1. Support (10) de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices (12, 427, 418, 414')
5 formées sur un substrat, associées à un plot d'adressage commun (18, 424) et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique, parmi la pluralité de plages (12, 427, 418, 414'), caractérisé en ce que les moyens de
10 sélection comportent des moyens résidents (20, 422, 414, 427, 418) de décalage d'une tension de polarisation qu'il convient d'appliquer au plot d'adressage commun (18, 424) pour obtenir un dépôt (429 respectivement (434) au niveau d'un premier groupe de
15 plages (12, 427, 418) électriquement couplées au plot d'adressage commun (18, 424) sans en obtenir sur un second groupe de plages (12, 418, 414' 414') électriquement couplées au même plot d'adressage commun (18, 424).

20

2. Support (10) de garniture selon la revendication 1 caractérisé en ce que les moyens (20, 422, 414, 427, 418, 414) de décalage de la tension à appliquer au plot d'adressage commun (18, 424) sont
25 constitués par le fait que les plages conductrices sont constitués par un premier matériau (418, 427, 422, 414) conducteur, les plages du second groupe étant constituées par un second matériau conducteur (418, 427, 422, 414 différent du premier matériau.

30

3. Support (10) de garniture selon la revendication 2 caractérisé en ce que les premiers et second matériaux (414, 422) conducteurs sont constitués par des matériaux (414, 422) semi conducteur de même nature ayant des dopages différents.

4. Support de garniture (10) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens (20, 422, 414, 427, 418, 414) de décalage de tension comportent des moyens à seuil comportant au moins une diode (13, 422, 414) connectée entre le plot d'adressage commun (18, 424) et chacune des plages (12, 414', 418) du second groupe.

5. Support de garniture (10) selon la revendication 4, caractérisé en ce que la diode (13, 422, 414) est polarisée dans le sens passant du plot d'adressage commun (18, 424) vers au moins une plage conductrice (12, 414', 418).

6. Support de garniture (10) selon la revendication 1, ayant des plages (12) conductrices garnies par une garniture électro-initiée, caractérisé en ce que les moyens de décalage comportent au moins une résistance électrique (15) de valeur (R) suffisante pour interdire la garniture des plages du second groupe (12) sous l'application au plot d'adressage commun (18) d'une tension autorisant la garniture des plages (12) du premier groupe.

30

7. Support de garniture (10) selon la revendication 1, dans lequel les moyens résidents de décalage d'une tension de polarisation comprennent au moins une résistance (15) et au moins une diode (13) en série.

8. Support de garniture (10) selon la revendication 1, comprenant au moins une plage conductrice (12, 427, 418, 414') garnie sous la forme d'un élément choisi parmi : une plage de test chimique, une plage de test biologique, une plage d'accrochage d'un matériau fusible, une plage de contact électrique, une plage de contact mécanique, une membrane, une masse sismique d'un accéléromètre et une armature de condensateur.

9. Support (10) selon la revendication 1, comprenant une couche semi-conductrice (414) d'un premier type de conductivité et, dans la couche (414), une pluralité de régions dopées (422) d'un second type de conductivité, chaque région dopée du second type de conductivité étant reliée à au moins une plage conductrice (414) constituant une surface du substrat, et dans lequel les régions dopées du deuxième type (422) de conductivité forment avec la couche (414) des moyens de décalage de tension à diodes.

10. Support (10) selon la revendication 1, dans lequel les plages conductrices (12) sont ménagées sur une première face (101) d'un substrat (14) et comprenant sur une face opposée (102) à la première

face (101), une couche conductrice (120), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18).

11. Support (10) selon la revendication 1, dans lequel les plages conductrices (12) sont ménagées sur une première face (101) d'un substrat (14) et comprenant sur une face opposée (102) à la première face (101), une couche conductrice (121), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18) et dans lequel le substrat (14) présente une résistivité de valeur suffisante pour interdire la garniture d'au moins une plage conductrice (12) du support (10) sous l'application au plot d'adressage commun (18) d'une tension autorisant la garniture d'au moins une autre plage (12) du support (10).

12. Dispositif en particulier capteur comportant un support selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Capteur comportant un support selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte des plages conductrices (427, 418, 414') formées par des premier (418) et second (414') matériaux différents l'un de l'autre, électriquement en contact électrique l'un avec l'autre et portant des première (434) et seconde (428) garniture respectivement différentes l'une de l'autre.

30

14. Capteur selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte une première plage conductrice (418) formée par un matériau conducteur en contact électrique uniquement avec un
5 matériau semi conducteur d'un premier type (414), ce dernier étant en contact électrique uniquement avec un matériau semi conducteur d'un second type (422) lui-même en contact électrique avec un plot d'adressage commun (424) au travers d'une seconde plage conductrice
10 (427), lesdites première (418) et seconde (427) plage d'un même matériau conducteur portant des garnitures (429, 434) différentes l'une de l'autre.

15. Capteur selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que les garnitures différentes les unes des autres comporte au moins une garniture électro-greffée.

16. Procédé de réalisation d'un support
20 comportant des plages conductrices garnies, dans lequel on met en contact les plages du support avec au moins un milieu (34) contenant un matériau de garniture, ou un précurseur d'un matériau de garniture, et on applique au moins une tension de polarisation entre un
25 plot d'adressage commun (18) et une électrode de référence (32), procédé caractérisé en ce que

on réalise des plages conductrices du support avec un premier matériau conducteur et d'autres avec un second matériau conducteur, ou

30 on réalise sur le support des moyens de décalage de tension disposés entre le plot commun

d'adressage et des premières plages, en sorte que une tension appliquée au plot d'adressage commun corresponde à une première valeur de tension sur les premières plages et à une seconde valeur de tension sur les secondes plages

on applique au plot d'adressage commun une tension suffisante pour initier la garniture des premières plage, et insuffisante pour permettre la garniture des secondes plages conductrices.

10

17. Procédé de garniture selon la revendication 16, caractérisé en ce que le matériau de garniture, ou le précurseur du matériau de garniture conduit pour l'une au moins des plages à une garniture électro-initiée.

15

18. Procédé de garniture selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension sont des moyens à seuil, et dans lequel on effectue une garniture par voie électro-suivie ou électro-initiée.

20

19. Procédé de garniture selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension comportent au moins une résistance et dans lequel on effectue une garniture par voie électro-initiée.

25

20. Procédé de garniture selon la revendication 17, dans lequel on applique la tension de polarisation en effectuant au moins un balayage entre une tension

30

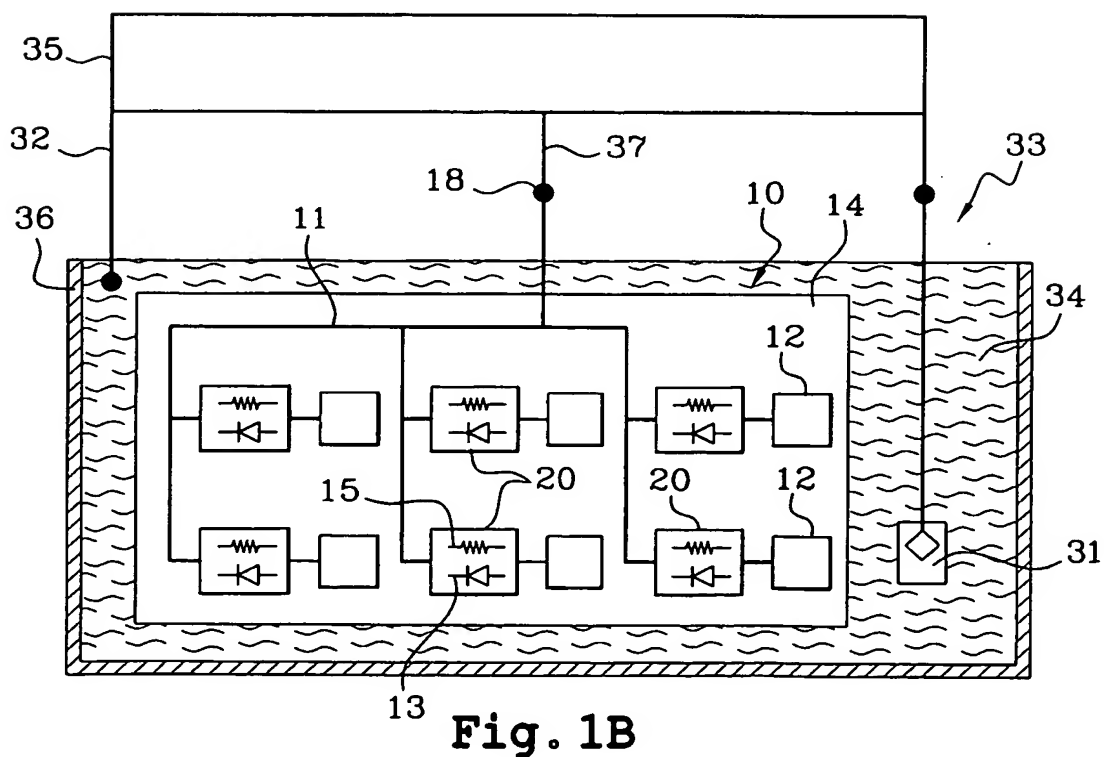
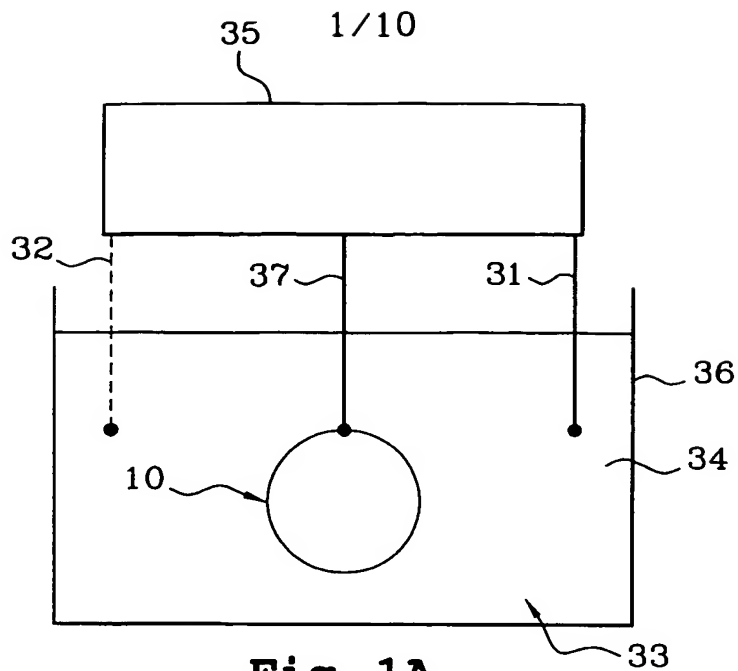
inférieure ou égale à une tension de seuil de garniture (V_g , V_{gA} , V_{gB}) et supérieure ou égale à une tension de saturation (V_{sat} , V_{satA} , V_{satB}).

5 21. Procédé de garniture selon la revendication
17, dans lequel on forme une garniture de passivation
dans au moins une première étape de procédé, par mise
en contact des plages conductrices avec un premier
milieu et dans lequel, lors d'une étape subséquente de
10 garniture, on met en contact les plages conductrices
avec un second milieu, pour garnir des plages laissées
vierges lors de la première étape de garniture, ou
d'une étape de garniture précédente.

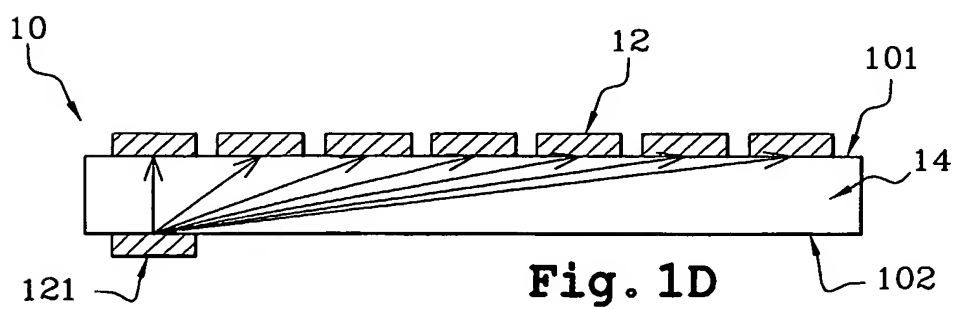
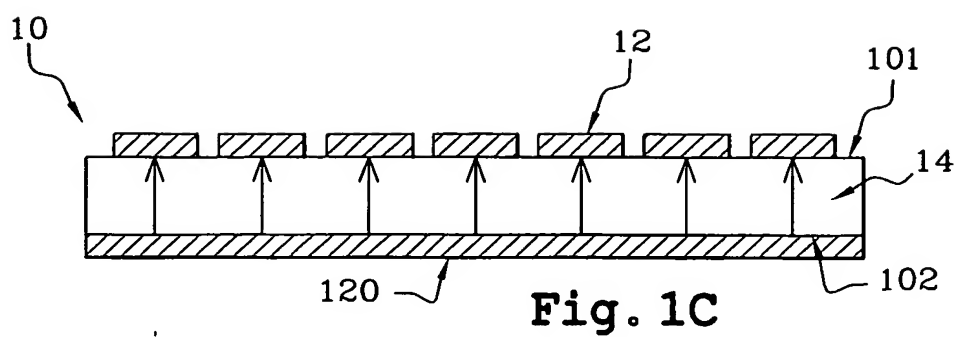
15 22. Procédé de garniture selon la revendication
17, dans lequel on met en contact les plages
conductrices avec au moins un milieu adapté à une
garniture électro-initiée, comprenant au moins un
composé choisi parmi les monomères vinyliques, les
20 monomères cycliques, des sels de diazonium, des sels
d'iodonium, des sels de sulfonium et des sels de
phosphonium, et un mélange des composés précédents.

25 23. Procédé de garniture selon la revendication
16, dans lequel on met en contact les plages du support
avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-
suivie, comprenant au moins un composé choisi parmi un
sel métallique ou un polymère et en particulier un
poly-électrolyte, ou un précurseur de polymères
30 conducteurs, et notamment le pyrrole, le thiophène,
l'aniline, ou leurs dérivés, ou un monomère

électropolymérisable tel que les phénols, l'éthylène diamine et plus généralement les diamines.



2/10



3/10

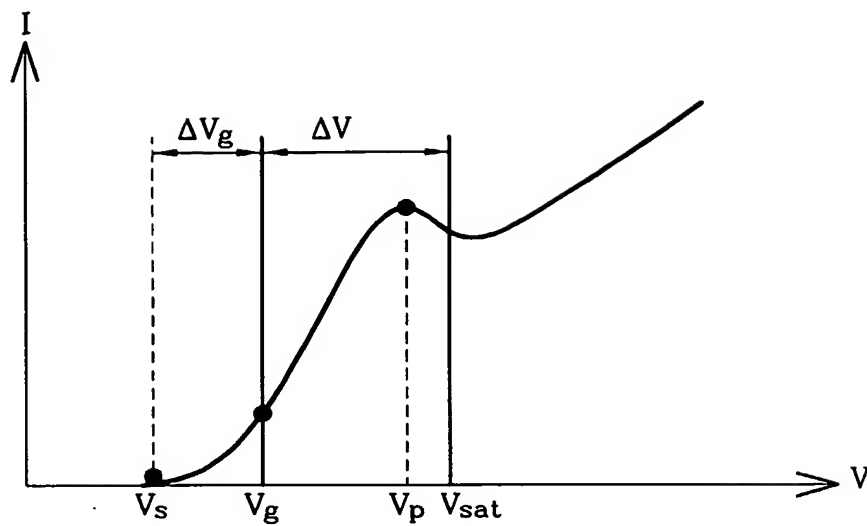


Fig. 2

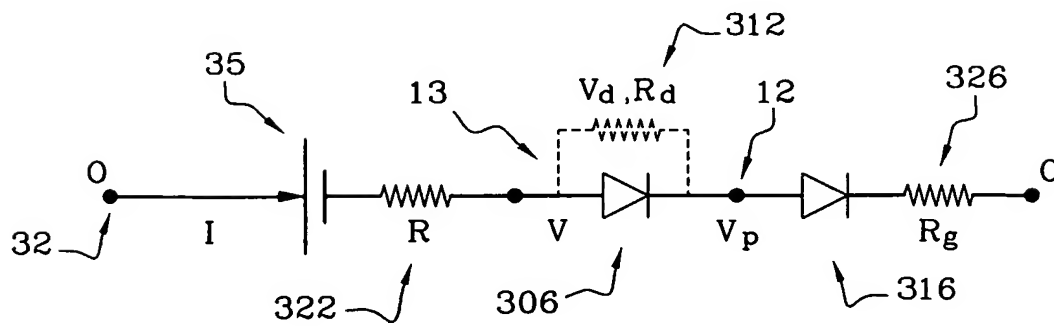


Fig. 3

4/10

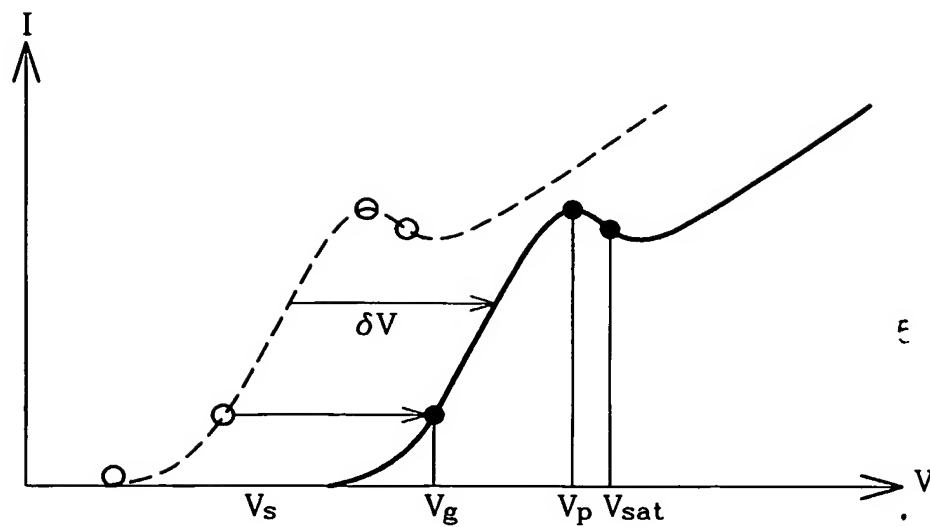


Fig. 4

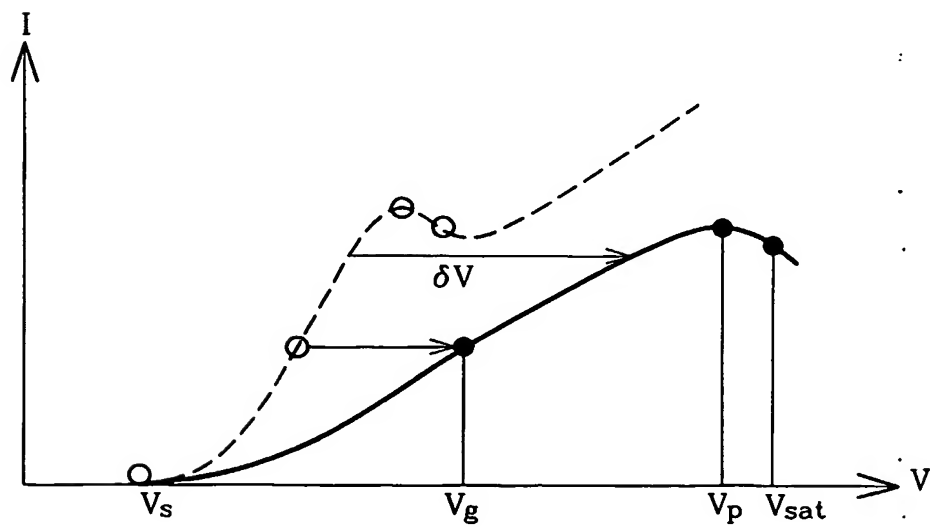


Fig. 5

5/10

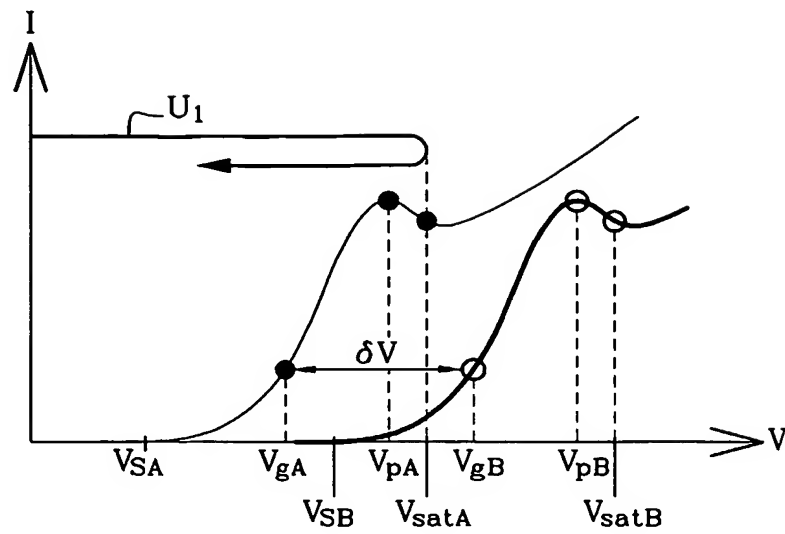


Fig. 6

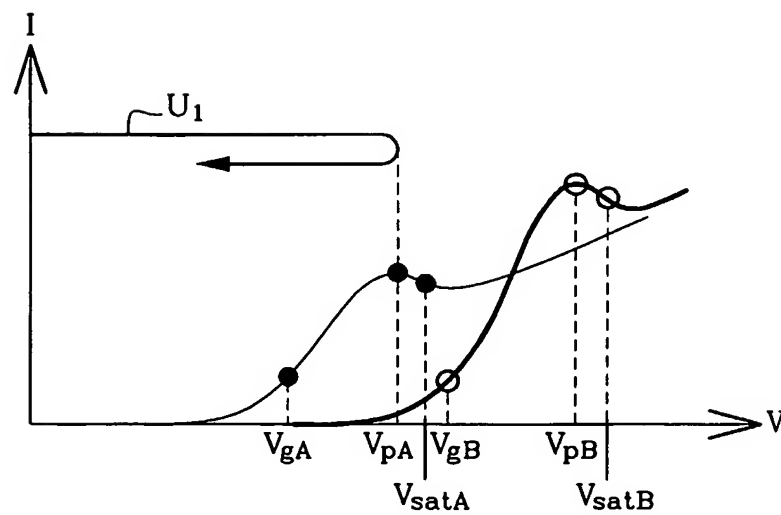


Fig. 7

6/10

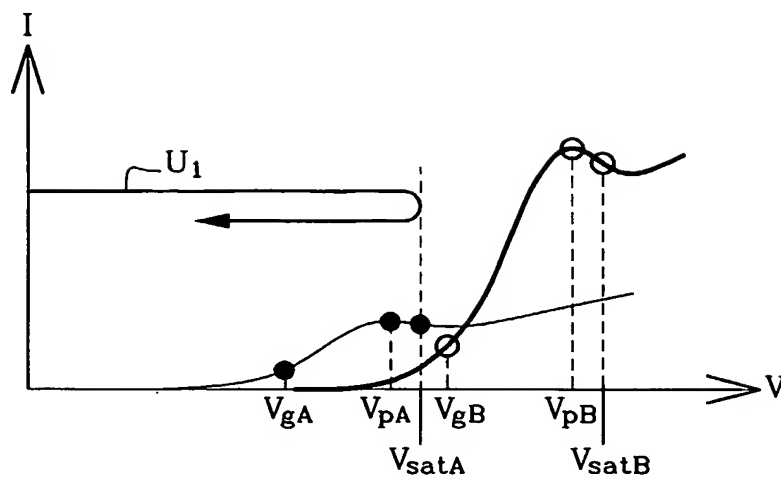


Fig. 8

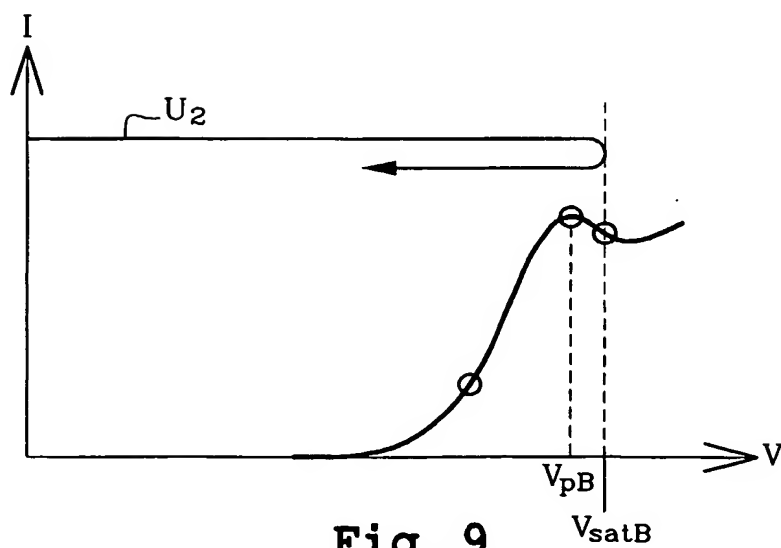
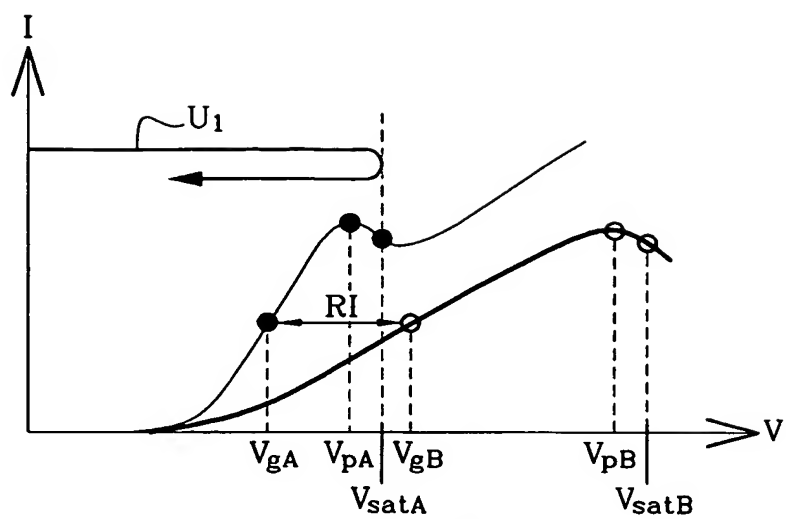
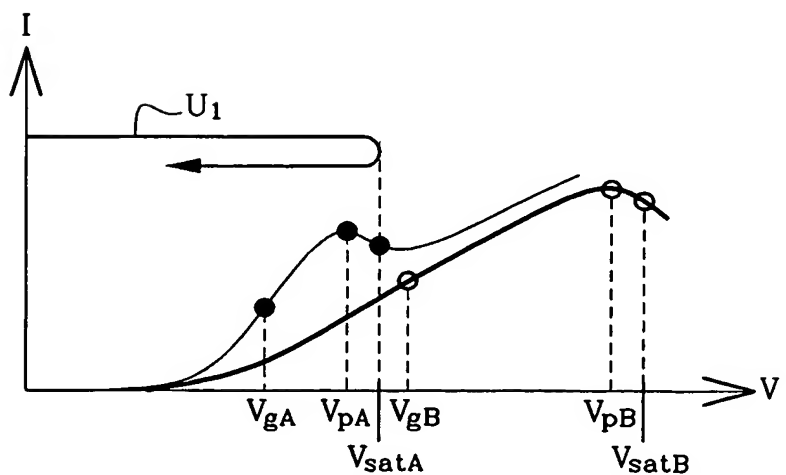
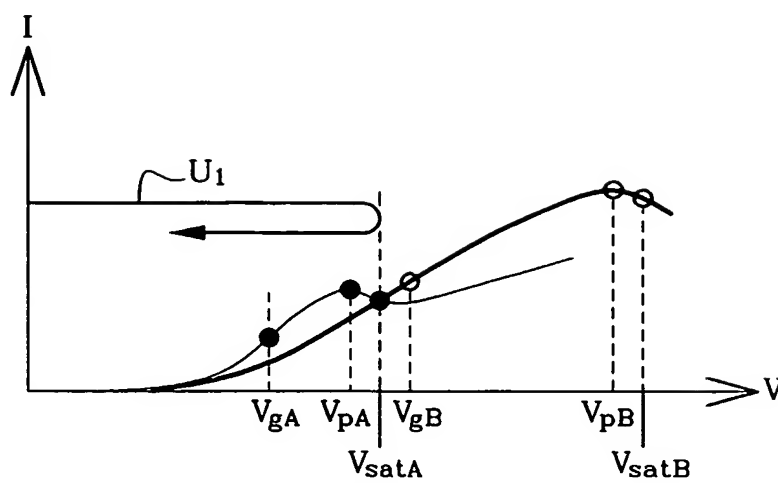
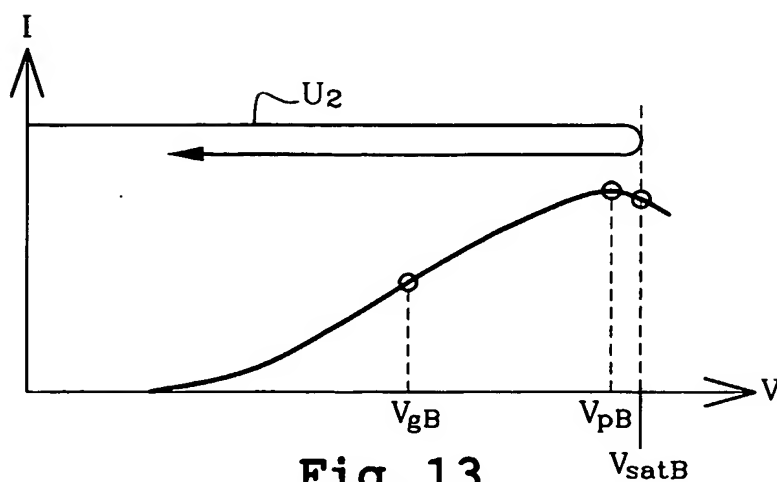


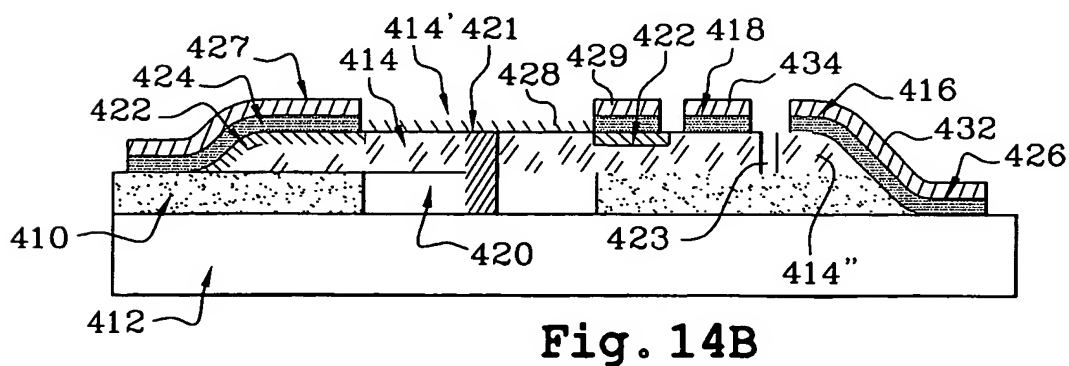
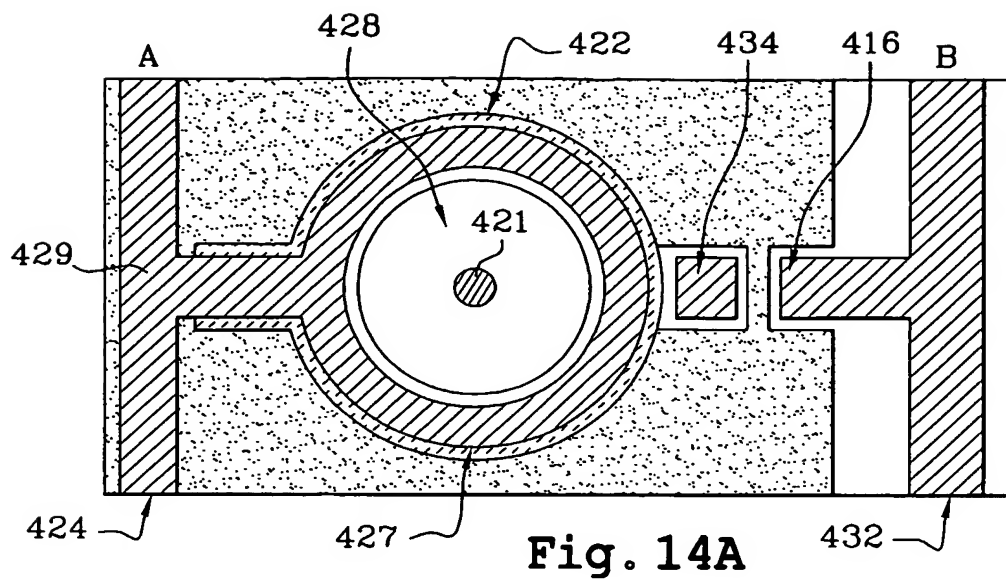
Fig. 9

7/10

**Fig. 10****Fig. 11**

8/10

**Fig. 12****Fig. 13**



10/10

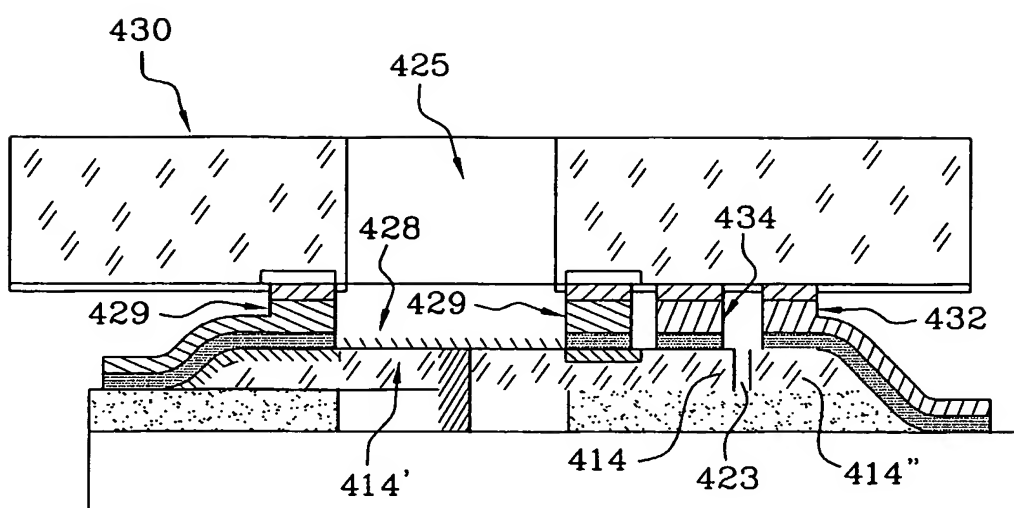


Fig. 14C

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 mars 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/019385 A3

- (51) Classification internationale des brevets⁷ :
H01L 21/00, 27/00,
C25D 7/12, G01N 27/403, B01J 19/00
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050042
- (22) Date de dépôt international : 26 août 2003 (26.08.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
02/10566 26 août 2002 (26.08.2002) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ALCHIMER S.A. [FR/FR]; 2, rue Jean Rostand, F-91400
Orsay (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BUREAU,
Christophe [FR/FR]; 24, rue de la Liberté, F-92150
Suresnes (FR). PERRUCHOT, François [FR/FR]; 15,
rue Ernest Renan, F-92130 Issy les Moulineaux (FR).

KERGUERIS, Christophe [FR/FR]; 20, allée Darius
Milhaud, F-75019 Paris (FR).

(74) Mandataire : BRYKMAN, Georges; Brevatome, 3, rue
du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

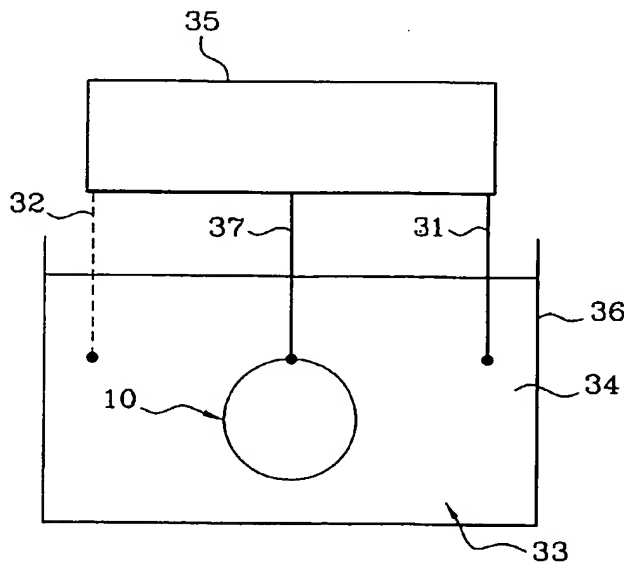
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COATING SUPPORT AND METHOD FOR THE SELECTIVE COATING OF CONDUCTIVE TRACKS ON ONE
SUCH SUPPORT

(54) Titre : SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN
TEL SUPPORT



(57) Abstract: The invention relates to a coating support comprising numerous conductive tracks (12) which are associated with a shared addressing contact (18) and with means of selecting at least one track from said numerous tracks, which is to be electrochemically coated. According to the invention, the aforementioned selection means comprise means (20) of shifting a polarisation voltage, which are connected between the shared addressing contact and at least one track to be addressed. The invention can be used to coat conductive tracks.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un support de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices (12) associées à un plot d'adressage commun (18) et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique parmi la pluralité de plages. Conformément à l'invention, les moyens de sélection comportent des moyens (20) de décalage d'une tension de polarisation, connectés entre le plot d'adressage commun et au moins une plage adresser. Application à la garniture de plages conductrices.

WO 2004/019385 A3



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:

8 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No

PCT/03/50042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L21/00 H01L27/00 C25D7/12 G01N27/403 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D G01N H01L H05K B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 144 023 A (CLERC JEAN-FREDERIC) 7 November 2000 (2000-11-07)	1,2,6,8, 12,13, 16-23
Y	column 2, line 64 -column 3, line 47; claims 1-23	3-5,14
A	US 6 036 834 A (CLERC JEAN-FR ED ERIC) 14 March 2000 (2000-03-14) column 6, line 3 - line 67; figures 2,4	1-23
Y	US 6 326 936 B1 (PEDE DANILO ET AL) 4 December 2001 (2001-12-04) column 8, line 5 - line 55	4,5
Y	EP 0 821 987 A (SUMITOMO METAL IND) 4 February 1998 (1998-02-04) column 3, line 30 -column 5, line 5; claims 1-20	3,14
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2004

Date of mailing of the international search report

02/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cook, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int l Application No

Pub No 03/50042

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FIACCABRINO G C ET AL: "ARRAY OF INDIVIDUALLY ADDRESSABLE MICROELECTRODES" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. B19, no. 1/3, 1 April 1994 (1994-04-01), pages 675-677, XP000449927 ISSN: 0925-4005 ---	
A	WO 00 57467 A (BRUNET OLIVIER ; CALVAS BERNARD (FR); ELBAZ DIDIER (FR); GEMPLUS CA) 28 September 2000 (2000-09-28) cited in the application ---	
A	US 6 137 183 A (SAKO YUKITOSHI) 24 October 2000 (2000-10-24) cited in the application ---	
A	US 6 140 144 A (MASSOUD-ANSARI SONBOL ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) cited in the application ---	
A	EP 0 038 244 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 21 October 1981 (1981-10-21) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 03/50042

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6144023	A	07-11-2000	FR 2764386 A1	11-12-1998
			EP 0882979 A1	09-12-1998
			JP 11031806 A	02-02-1999
US 6036834	A	14-03-2000	FR 2754276 A1	10-04-1998
			DE 69705028 D1	05-07-2001
			DE 69705028 T2	14-03-2002
			EP 0883699 A1	16-12-1998
			WO 9814637 A1	09-04-1998
			JP 2000502406 T	29-02-2000
US 6326936	B1	04-12-2001	NO 973390 A	25-01-1999
			AU 742572 B2	10-01-2002
			AU 8466798 A	01-03-1999
			CN 1271464 T	25-10-2000
			EP 1016143 A2	05-07-2000
			JP 3467475 B2	17-11-2003
			JP 2001512908 T	28-08-2001
			WO 9908325 A2	18-02-1999
EP 0821987	A	04-02-1998	JP 3094880 B2	03-10-2000
			JP 8294601 A	12-11-1996
			CA 2219766 A1	06-09-1996
			DE 69618581 D1	21-02-2002
			DE 69618581 T2	08-08-2002
			EP 0821987 A1	04-02-1998
			US 6117232 A	12-09-2000
			WO 9626781 A1	06-09-1996
			US 6123769 A	26-09-2000
WO 0057467	A	28-09-2000	FR 2791471 A1	29-09-2000
			AU 3171900 A	09-10-2000
			WO 0057467 A1	28-09-2000
US 6137183	A	24-10-2000	JP 11191569 A	13-07-1999
			DE 19848834 A1	01-07-1999
US 6140144	A	31-10-2000	AU 4053697 A	25-02-1998
			WO 9805935 A1	12-02-1998
EP 0038244	A	21-10-1981	FR 2480314 A1	16-10-1981
			DE 3171663 D1	12-09-1985
			EP 0038244 A1	21-10-1981

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: e Internationale No
PC 03/50042

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01L21/00 H01L27/00 C25D7/12 G01N27/403 B01J19/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25D G01N H01L H05K B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 144 023 A (CLERC JEAN-FREDERIC) 7 novembre 2000 (2000-11-07)	1,2,6,8, 12,13, 16-23
Y	colonne 2, ligne 64 -colonne 3, ligne 47; revendications 1-23	3-5,14
A	US 6 036 834 A (CLERC JEAN-FR ED ERIC) 14 mars 2000 (2000-03-14) colonne 6, ligne 3 - ligne 67; figures 2,4	1-23
Y	US 6 326 936 B1 (PEDE DANILO ET AL) 4 décembre 2001 (2001-12-04) colonne 8, ligne 5 - ligne 55	4,5
Y	EP 0 821 987 A (SUMITOMO METAL IND) 4 février 1998 (1998-02-04) colonne 3, ligne 30 -colonne 5, ligne 5; revendications 1-20	3,14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cook, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Internationale No
PUB R 03/50042

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FIACCABRINO G C ET AL: "ARRAY OF INDIVIDUALLY ADDRESSABLE MICROELECTRODES" SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. B19, no. 1/3, 1 avril 1994 (1994-04-01), pages 675-677, XP000449927 ISSN: 0925-4005 ----	
A	WO 00 57467 A (BRUNET OLIVIER ; CALVAS BERNARD (FR); ELBAZ DIDIER (FR); GEMPLUS CA) 28 septembre 2000 (2000-09-28) cité dans la demande ----	
A	US 6 137 183 A (SAKO YUKITOSHI) 24 octobre 2000 (2000-10-24) cité dans la demande ----	
A	US 6 140 144 A (MASSOUD-ANSARI SONBOL ET AL) 31 octobre 2000 (2000-10-31) cité dans la demande ----	
A	EP 0 038 244 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 21 octobre 1981 (1981-10-21) cité dans la demande -----	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6144023	A	07-11-2000	FR 2764386 A1	11-12-1998
			EP 0882979 A1	09-12-1998
			JP 11031806 A	02-02-1999
US 6036834	A	14-03-2000	FR 2754276 A1	10-04-1998
			DE 69705028 D1	05-07-2001
			DE 69705028 T2	14-03-2002
			EP 0883699 A1	16-12-1998
			WO 9814637 A1	09-04-1998
			JP 2000502406 T	29-02-2000
US 6326936	B1	04-12-2001	NO 973390 A	25-01-1999
			AU 742572 B2	10-01-2002
			AU 8466798 A	01-03-1999
			CN 1271464 T	25-10-2000
			EP 1016143 A2	05-07-2000
			JP 3467475 B2	17-11-2003
			JP 2001512908 T	28-08-2001
			WO 9908325 A2	18-02-1999
EP 0821987	A	04-02-1998	JP 3094880 B2	03-10-2000
			JP 8294601 A	12-11-1996
			CA 2219766 A1	06-09-1996
			DE 69618581 D1	21-02-2002
			DE 69618581 T2	08-08-2002
			EP 0821987 A1	04-02-1998
			US 6117232 A	12-09-2000
			WO 9626781 A1	06-09-1996
			US 6123769 A	26-09-2000
WO 0057467	A	28-09-2000	FR 2791471 A1	29-09-2000
			AU 3171900 A	09-10-2000
			WO 0057467 A1	28-09-2000
US 6137183	A	24-10-2000	JP 11191569 A	13-07-1999
			DE 19848834 A1	01-07-1999
US 6140144	A	31-10-2000	AU 4053697 A	25-02-1998
			WO 9805935 A1	12-02-1998
EP 0038244	A	21-10-1981	FR 2480314 A1	16-10-1981
			DE 3171663 D1	12-09-1985
			EP 0038244 A1	21-10-1981